

UNTERSUCHUNG VON
SZILARD-CHALMERS-REAKTIONEN MIT HILFE
DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

LYDIA MARCIALES
aus Caracas/Venezuela

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

UNTERSUCHUNG VON
SZILARD-CHALMERS-REAKTIONEN MIT HILFE
DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

LYDIA MARCIALES
aus Caracas/Venezuela

Marburg/Lahn 1975



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg/L. als Dissertation angenommen am 20.2.1975

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1975

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Starke

Mitherrichterstatter: Prof. Dr. D. Patzelt

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	2
2.1.	Der radioaktive Rückstoß	2
2.2.	Szilard-Chalmers-Trennungen	5
2.2.1.	Szilard-Chalmers-Prozeß in der Gasphase	6
2.2.2.	Szilard-Chalmers-Prozeß in Festkörpern	8
2.2.3.	Retention	10
2.2.4.	Spezifische Aktivität, Ausbeute, Anreicherungsfaktor	11
2.2.5.	Austauschreaktionen	14
2.2.6.	Chemische Reaktionen	18
2.2.7.	Abtrennmethoden	19
2.2.8.	Targetverbindungen	21
3.	Experimentelles	25
3.1.	Nicht-radioaktive Methoden	25
3.1.1.	Chemikalien und Lösungsmittel	25
3.1.2.	Darstellung der Targetverbindungen	25
3.1.3.	Chemische Analysen	31
3.2.	Radioaktive Methoden	35
3.2.1.	Bestrahlungen	35
3.2.2.	Aktivitätsmessungen	37
3.2.3.	Aktivierungsanalyse	44
3.2.4.	Autoradiographie	47
3.3.	Szilard-Chalmers-Trennungen	51
3.3.1.	Adsorption	52
3.3.2.	Extraktion	55
3.3.3.	Chromatographie	60
3.3.3.1.	Säulenchromatographie	61
3.3.3.2.	Papierchromatographie	62
3.3.3.3.	Dünnschichtchromatographie	65
3.4.	Austauschreaktionen	73
3.4.1.	Austausch von Calciumionen	74
3.4.2.	Austausch von Natriumionen	75
3.4.3.	Austausch von Kaliumionen	76
3.4.4.	Austausch von Bariumionen	76

4.	Diskussion der Ergebnisse	81
4.1.	Szilard-Chalmers-Trennungen an Erdalkalimetallen	81
4.2.	Chromatographische Trennungen	84
4.3.	Ergebnisse der Austauschversuche	86
4.4.	Aktivierungsanalytische Untersuchung der Dünnschichtplatten	88
4.5.	Autoradiographien	88
5.	Zusammenfassung	89
6.	Anhang	91
7.	Literaturverzeichnis	92

1. Einleitung

Kernprozesse, bei denen Quanten oder neutrale Teilchen absorbiert oder emittiert werden, lassen die Kernladungszahl ungeändert. Eine chemische Trennung der radioaktiven Isotope von stabilen Isotopen des Targets erschiene unmöglich, wenn nicht die chemischen Eigenschaften eines Atoms auch von seiner Bindungsart im Molekül abhingen. Es ist das Verdienst von Szilard und Chalmers¹⁾ erkannt zu haben, daß durch eine analytisch auswertbare Änderung des Bindungszustandes durch den radioaktiven Rückstoß bei der Bildung des Isotops die Trennung von den stabilen Isotopen des Ausgangselements möglich ist.

Der durch Begleitreaktionen verursachte Übergang von stabilen Atomen in den gleichen Bindungszustand wie den der radioaktiven Isotope bringt es mit sich, daß diese zwar nicht allein abgetrennt, jedoch weitgehend angereichert werden können. Seit der ersten erfolgreichen Anreicherung des Radiojods in Form von Jod oder Jodid aus Äthyljodid sind Isotope zahlreicher anderer Elemente nach dem gleichen Prinzip angereichert worden. Hohe Trennfaktoren waren, wie zu erwarten, eine Folge geringen Isotopenaustausches, genügender Stabilität der Targetverbindungen und der Auffindung einer geeigneten analytischen Trennmethode. Für Radioisotope zahlreicher Elemente ist das Problem der Szilard-Chalmers-Trennung gelöst. Andere, deren Anreicherung von praktischer Bedeutung wäre, konnten noch nicht mit der gewünschten spezifischen Aktivität gewonnen werden als Folge des Fehlens oder der Nichtauffindung einer geeigneten Targetverbindung.

Als Problem stellte sich die Ermittlung einer zum Testen zahlreicher Verbindungen brauchbaren analytischen Trennmethode. In die Untersuchung einbezogen wurden Elemente die bisher noch nicht befriedigend angereichert werden konnten. Dazu gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle. Unter den letzteren ist das Calcium von besonderer Bedeutung. Die Anreicherung von radioaktiven Calciumisotopen, insbesondere ^{45}Ca und ^{47}Ca , wären für radioaktive Indikatorversuche in der Medizin sehr erwünscht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Der radioaktive Rückstoß

Wenn ein Atomkern eine Umwandlung erfährt, können verschiedene Prozesse stattfinden, durch welche die chemischen Eigenschaften der Endprodukte sehr stark beeinflußt werden. Durch einen primären Kernprozeß können energetisch ausgezeichnete Atome oder Ionen in einem ansonsten unveränderten System erzeugt werden. Diese Atome und Ionen werden als heiße Atome bezeichnet. Sie befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung und können aufgrund ihres energetisch ausgezeichneten Zustandes unkonventionell reagieren. Alle Kernprozesse sind also in mehr oder weniger starkem Ausmaße von chemischen Reaktionen begleitet, die letztlich darüber entscheiden, in welcher chemischen Form das Nuklid vorliegt.

Heiße Atome können durch Stoß auf Targetatome oder beim radioaktiven Zerfall entstehen.

Stoß:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{heißer} & & \text{Targetkern} & & \text{stoßendes} \\
 \text{Verbundkern} & & & & \text{Teilchen oder Quant} \\
 \leftarrow M & = & m & + & \leftarrow \mu
 \end{array}$$

Rückstoß:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Zerfallender} & & \text{heißer} & & \text{emittiertes} \\
 \text{Kern} & & \text{Rückstoßkern} & & \text{Teilchen oder Quant} \\
 M & = & \leftarrow m & + & \rightarrow \mu
 \end{array}$$

Es seien E_m und m_o Energie und Ruhemasse des heißen Rückstoßkerns, E_μ und μ_o Energie und Ruhemasse des emittierten Teilchens. Dann ergibt sich unter Berücksichtigung der Energie- und Impulssätze für die Rückstoßenergie:

$$E_m = \frac{\mu_o}{m_o} E_\mu + \frac{E_\mu^2}{2m_o c^2} \quad (1)$$

(Eine entsprechende Gleichung, bei der nur m durch M ersetzt ist, ergibt sich für die beim Stoß entstehenden heißen Verbundkerne).

Führt man statt der Ruhemassen die Massenzahlen A_μ und A_m der beteiligten Teilchen in atomaren Masseneinheiten und E_μ in MeV ein, so ergibt sich die Rückstoßenergie E_m in eV nach folgender Gleichung:

$$E_m = \frac{A_\mu}{A_m} E_\mu + 537 \frac{E_\mu^2}{A_m} \quad (2)$$

Die genannten Gleichungen gelten für den Beta-Rückstoß.

Für nicht relativistische Alpha-Teilchen kann der zweite Term vernachlässigt werden. Für den Fall des Gammarrückstoßes, der in der Folge allein behandelt werden soll, fällt der erste Term wegen $p_0 = 0$, bzw. $A_\mu = 0$ weg.

Wie die errechneten Rückstoßenergien (Abb. 1) ergeben, können diese weit über den chemischen Bindungsenergien (0,4 - 4 eV) liegen, aber bei relativ schwacher Beta- und Gamma-Strahlung auch beträchtlich darunter.

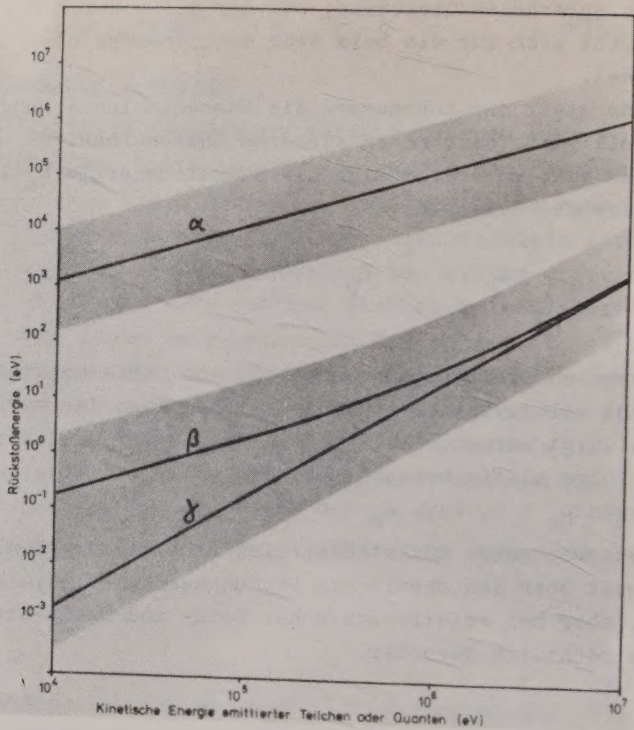


Abb. 1: Rückstoßenergie in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der emittierten Teilchen oder Quanten für den Massenzahlenbereich 4 bis 256. Ausgezogene Kurven für $A_m = 32$.

2.2. Szilard-Chalmers-Trennungen

Es ist das Verdienst von Szilard und Chalmers, erkannt zu haben, daß die Änderung des Bindungszustandes durch Rückstoß während einer (n, γ) -Kernumwandlung die Trennung von dabei entstehenden radioaktiven Isotopen ermöglichen müsse. Sie bestrahlten Äthyljod¹⁾ mit Neutronen und konnten das durch die Kernreaktion $^{127}\text{J} (n, \gamma) ^{128}\text{J}$ entstandene radioaktive ^{128}J durch Extraktion mit Wasser von dem organisch gebundenen Jod abtrennen.

Szilard und Chalmers haben nicht nur die chemischen Folgen der (n, γ) -Kernumwandlung demonstriert, sondern sie schlugen gleichzeitig eine Methode vor, um radioaktive Proben mit einer viel höheren spezifischen Aktivität als der der bestrahlten Substanz selbst herzustellen. Deshalb werden solche Abtrennungen isotoper Nuklide auf der Grundlage der chemischen Folgen von (n, γ) -Kernumwandlungen als Szilard-Chalmers-Trennungen oder Szilard-Chalmers-Reaktionen bezeichnet.

Die kinetische Energie eines thermischen Neutrons (0,025 eV) ist zu gering um beim Einfang in einen Kern durch Stoß ein heißes Atom zu erzeugen. Es entsteht ein Zwischenkern, der um die Kernbindungsenergie des Neutrons energiereicher ist und unter Aussendung von Gammastrahlung die überschüssige Energie (6 bis 8 MeV pro Atom) abstrahlt. Erst hierbei erhält das emittierende Atom einen mechanischen Rückstoß. Dieser primäre Effekt findet innerhalb eines einzelnen Atoms statt. Darauf folgt ein zweiter Effekt, der im Bereich eines Atomverbandes stattfindet und darauf beruht, daß Bindungen mit dem Rest des Moleküls gesprengt werden. Der zweite Effekt hängt sehr stark von der chemischen Bindung und von dem Aggregatzustand ab. Wie bereits erwähnt, gilt für den Gamma-Rückstoß

$$E_m = 537 \frac{E_\gamma^2}{A_m} \quad (2a)$$

Für Massenzahlen zwischen 50 bis 200 und Gamma-Energien zwischen 6 und 8 MeV, wie sie bei (n, γ) -Reaktionen auftreten, liegt demnach die kinetische Energie der Rückstoßkerne zwischen 97 und 687 eV. Die meisten Zwischenkerne emittieren jedoch nicht ein γ -Quant, sondern im Mittel drei^{2,3)}, indem sie über Zwischenzustände auf verschiedenen Wegen stufenweise in den Grundzustand übergehen, so daß sich die Impulse mehrerer nacheinander und in verschiedenen Richtungen ausgesandter γ -Quanten teilweise gegenseitig aufheben. Zur Berechnung der effektiven Rückstoßenergie ist deshalb die Kenntnis des Zerfallsschemas, der Winkelverteilung und der Lebensdauer der angeregten Zwischen-niveaus der einzelnen γ -Kaskaden (10^{-16} bis 10^{-13} sec) notwendig.

2.2.1. Szilard-Chalmers-Prozeß in der Gasphase

Die Rückstoßenergie verteilt sich auf die Translationsenergie und die innere Energie des Moleküls. Die letztgenannte entspricht bei zweiatomigen Molekülen dem Bruchteil $m/(m + M)$ wobei M die Masse des Rückstoßatoms und m die Masse des Partners ist⁴⁾. Bei mehratomigen Molekülen kann man in roher Abschätzung für m die Masse des Molekülrestes setzen. Nur wenn der Schwingungsanteil der inneren Energie (der Rotationsanteil für mehratomige Moleküle ist klein) die Bindungsenergie (0,4 bis 4 eV) der Bindung Rückstoßatom-Molekülrest übersteigt, kann Bindungsbruch durch das Rückstoßatom stattfinden⁵⁾.

Wenn der Impuls einem Atom innerhalb eines mehratomigen Molekülverbandes übertragen wird, kann angenommen werden⁶⁾, daß die Zeit, während der der Impuls dem Atom übertragen wird, kurz ist, verglichen mit einer Molekülschwingung (10^{-14} bis 10^{-12} sec), so daß eine Energieableitung auf die Bindungen der übrigen Atome des Moleküls nicht stattfinden kann.

Bei Bindungen zwischen schweren und leichten Atomen (z.B. HBr) kann es vorkommen, daß die Rückstoßenergie zum Bindungsbruch nicht ausreicht. Trotzdem auftretende Effekte sind auf andere Ursachen als den reinen Rückstoß zurückzuführen. Wenn mehrere

Bindungen vorhanden sind, entstehen auch Produkte, bei denen eine oder mehrere Bindungen erhalten bleiben können, da durch die Richtung des Rückstoßes nur ein Teil der Energie auf den Schwingungsfreiheitsgrad einer bestimmten Bindung übertragen wird oder eventuell die Schwingungsenergie nicht zur Spaltung aller Bindungen ausreicht. Bei der Abtrennung würden diese Verbindungen meist wegen einer größeren chemischen Ähnlichkeit mit der Ausgangsverbindung nicht mit abgetrennt.

Ein Modell für die Kinetik der Reaktionen der heißen Atome in der Gasphase haben Estrup und Wolfgang⁷⁾ entwickelt. In Form des durchschnittlichen Energieverlustes und der Reaktionswirksamkeit pro Stoß haben sie einen Ausdruck abgeleitet für die Gesamtwahrscheinlichkeit, mit der ein heißes Atom reagieren wird, bevor es seine Überschußenergie verliert. Dieses Modell sagt den relativen Effekt von inerten Moderatoren voraus und verschafft ein Maß für die relative Energie, mit der die verschiedenen Produkte aus einer Substanz gebildet werden. Die Theorie wurde mit experimentellen Angaben für die Reaktion von heißen Wasserstoffatomen mit Methan in Anwesenheit von Edelgasen als Moderatoren geprüft.

Erweiterungen dieser Theorie sind später gemacht worden. Wolfgang⁸⁾ entwickelte weiter die kinetische Theorie für binäre Systeme. Milman⁹⁾ und Wolfgang¹⁰⁾ haben dann Abänderungen der Grundtheorie vorgenommen, um Mischungen von reaktiven Substanzen zu behandeln.

2.2.2. Szilard-Chalmers-Prozeß in Festkörpern

Die Gasphase ist zur Beobachtung der Vorgänge beim Szilard-Chalmers-Prozeß besonders geeignet, da sie je nach Gasdruck an mehr oder weniger isolierten Molekülen studiert werden können. Für praktische Zwecke, wo es sich meist um die Erzeugung möglichst hoher Aktivitäten handelt, sind Gastargets wegen ihrer geringen Dichte wenig geeignet. Deshalb sind die Vorgänge bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten und insbesondere von festen Substanzen von besonderer Bedeutung. Der Mechanismus der Szilard-Chalmers-Reaktion in Festkörpern ist erst zum Teil geklärt, vor allem quantitative Aussagen sind noch nicht möglich.

Zur Klärung der Phänomene wurden einige Reaktionsmodelle aufgestellt:

Von Libby¹¹⁾ wurde 1947 das "billiard ball model" postuliert und von Miller, Gryder und Dodson¹²⁾ erweitert. Danach wird angenommen, daß das Rückstoßatom seine Energie hauptsächlich durch Zusammenstöße mit den Atomen der umgebenden Moleküle verliert. Wird während der Kollision genügend Energie auf ein Atom übertragen, so wird das Molekül, welches das gestoßene Atom enthält, in freie Radikale dissoziieren. Wenn das Rückstoßatom eine geringere Energie hat als eine bestimmte kritische Energie, kann es den Reaktionskäfig nicht verlassen und reagiert, nachdem es seine Energie zum großen Teil abgegeben hat, wieder mit den Radikalen und ist dadurch nicht abtrennbar. Wenn die Rückstoßenergie größer als die kritische Energie ist, entweicht es aus dem Reaktionskäfig. Diese Prozesse wurden als heiße Reaktionen bezeichnet und gelten für Rückstoßatome mit kinetischen Energien von einigen 100 eV. Dieses Modell erklärt qualitativ die Rückreaktion, hat aber keine Erklärung für Substitutionsreaktionen.

Libby¹³⁾ veränderte das Modell zu dem "elastic inelastic collision model". Er behält die Theorie, daß Platzwechselreaktionen von Rückstoßatomen mit den inaktiven Isotopen durch elastische Stöße und bei hohen kinetischen Energien von ca. 100 eV stattfinden. Wenn die Energie auf ca. 10 eV abgesunken

ist, in der eine epithermische Reaktion durch unelastische Zusammenstöße mit dem Molekül als Ganzes das Aufbrechen von Bindungen, Substitutionen und Synthesen zur Folge hat.

Miller und Dodson¹⁴⁾ schufen das "epithermal reaction model". Jedes Rückstoßatom bildet mit den umgebenden Molekülen einen angeregten Zwischenkomplex, der auf verschiedene Art und Weise zerfallen kann. Elastische Zusammenstöße zwischen Atomen sind für diese Interpretation nicht notwendig, die Konkurrenzreaktionen beim Zerfall des Zwischenkomplexes bestimmen die Ausbeute der einzelnen Reaktionsprodukte.

Von Willard¹⁵⁾ stammt das "random fragmentation model". Danach verliert das Rückstoßatom seine Energie durch unelastische Zusammenstöße mit den umgebenden Molekülen und bricht wahllos Bindungen auf. Die entstandenen Radikale können sich rekombinieren, wenn die Energie des Rückstoßatoms unter die zur Spaltung einer Bindung benötigte Energie absinkt. Dieses Modell erklärt die große Zahl der entstehenden Verbindungen.

Harbottle und Sutin¹⁶⁾ entwickelten das "hot spot model", indem sie von der Seitz'schen Theorie¹⁷⁾ der thermischen Störbereiche ausgingen. Nach diesem Modell bewirkt die Energie des Rückstoßatoms eine Verlagerung ("displacement") von Atomen sowie eine Aufheizung einer kleinen Zone im Kristallgitter ("displacement spike"). Diese Zone enthält ca. 1000 Atome und verweilt oberhalb des Kristall-Schmelzpunktes für 10^{-11} sec. Während dieser kurzen Zeit können die chemischen Reaktionen stattfinden. Sie können auch unvollständig bei der Abkühlung der heißen Zone ablaufen. Durch nachfolgendes Erwärmen ("annealing") aktivierter Kristalle haben die Atome die Möglichkeit weiter zu reagieren und diese Effekte werden "thermal annealing reactions" benannt.

2.2.3. Retention

Der Anteil der erzeugten radioaktiven Atome, die chemisch unverändert in der Targetverbindung verblieben sind, bildet die Retention, unabhängig davon, ob es sich um Erhaltung oder um Wiederbildung einer ursprünglichen Bindung handelt.

Nach Maddock und Vargas¹⁸⁾ besteht die Gesamtretention aus vier verschiedenen Anteilen: 1. eine primäre Retention durch fehlenden Bindungsbruch; 2. eine schnelle Retention als Folge des Käfigeffekts; 3. eine epithermische Retention infolge epithermischer Reaktionen der Fragmente mit umgebenden inaktiven Molekülen und 4. eine Ausheilretention während oder nach der Bestrahlung, die bei Zufuhr von thermischer oder Strahlungsenergie stattfindet.

Bei (n, γ) -Reaktionen ist die Rückstoßenergie meist so groß, daß primäre Retention gering ist. Das bedeutet, daß für die Tracertechnik benötigte radioaktiv markierte Moleküle nicht einfach durch Neutronenbestrahlung dargestellt werden können, sondern auf chemischem Wege synthetisiert werden müssen. Andererseits ist es eine Tatsache, daß Szilard-Chalmers-Trennungen selten so erfolgreich sind, wie die geringe primäre Retention erwarten läßt. Offenbar spielt sekundäre Retention durch Wiederaustausch und chemische Folgereaktionen die größere Rolle. Bevor auf diese eingegangen wird, seien einige Definitionen gegeben, die es gestatten, den Erfolg einer Szilard-Chalmers-Trennung quantitativ auszudrücken und die mit der Retention im Zusammenhang stehen.

2.2.4. Spezifische Aktivität, Ausbeute, Anreicherungsfaktor

Spezifische Aktivität

Die spezifische Aktivität A_s durch Teilchenbeschuß eines stabilen Elements des Atomgewichts M gewonnenen radioaktiven Präparats ist nicht nur proportional dem Teilchenfluß ϕ , sondern auch dem Wirkungsquerschnitt σ der Kernreaktion und der Häufigkeit H des Targetisotops:

$$A_s = 1.63 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{\phi \cdot \sigma \cdot H}{M} (1 - e^{-\lambda t}) \left[\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1} \right] \quad (3)$$

Sind die beiden letztgenannten Werte relativ klein, so gewinnt auch bei hohen Neutronenflüssen ϕ im Reaktor die Szilard-Chalmers-Anreicherung an Interesse. Eine erfolgreiche Szilard-Chalmers-Trennung soll es ermöglichen, radioaktive Präparate von hoher spezifischer Aktivität herzustellen. Man kann sie wie folgt definieren:

$$A_s = \frac{N_r}{N_r + N_s} \quad (4)$$

dabei bedeuten N_r die Zahl der radioaktiven Atome und N_s die Zahl der stabilen Atome eines Elements.

Im Idealfall würde nach einer Szilard-Chalmers-Trennung ein Präparat der spezifischen Aktivität 1 erhalten werden, das nur radioaktive Atome enthielte. Der Wert für das Target nach der Trennung wäre 0, da es nach einer perfekten Trennung keine radioaktiven Atome mehr enthält. Die spezifische Aktivität wird jedoch besser durch die Aktivität und die Masse eines radioaktiven Präparats ausgedrückt und ist dann:

$$A_s = \frac{A}{m} \left[\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1} \right] \quad (5)$$

Es mögen gelten für:

	Aktivität	Menge des Elements
Target (vor der Trennung)	A	m
abgetrennte Probe	A'	m'
Target (nach der Trennung)	A''	m''

Die spezifische Aktivität des Targets im Moment vor der Trennung ist $A_S = \frac{A}{m}$, die der beiden durch Szilard-Chalmers-Effekt erhaltenen Fraktionen sind im Moment nach der Trennung $A'_S = \frac{A'}{m'}$ (abgetrennte Probe) und $A''_S = \frac{A''}{m''}$ (Target nach der Trennung). Kann der Abfall der Aktivitäten zwischen der ersten und letzten Messung vernachlässigt werden oder wird auf den gleichen Zeitpunkt bezogen, so gilt:

$$A = A' + A''$$

$$m \cdot A_S = m' \cdot A'_S + m'' \cdot A''_S$$

$$A_S = \frac{m'}{m} \cdot A'_S + \frac{m''}{m} \cdot A''_S$$

Im Idealfall sollten sich in der abgetrennten Probe alle radioaktiven Isotope und nur diese befinden, also $A'' \approx 0$ und $m' \ll m$ sein. Die maximale spezifische Aktivität der Probe ist dann:

$$A'_S = \frac{m}{m'} \cdot A_S \quad (6)$$

Radiochemische Ausbeute

Die radiochemische Ausbeute α ist gegeben durch:

$$\alpha = \frac{N_P}{N_T} \quad (7)$$

wobei N_P die Zahl der radioaktiven Atome in der Probe und N_T die Zahl der radioaktiven Atome im Target vor der Trennung bedeuten.

Sie ist gleich dem Verhältnis der Aktivitäten von Probe und Target bezogen auf den gleichen Zeitpunkt:

$$\alpha = \frac{A'}{A} \quad (8)$$

Anreicherungsfaktor

Der Erfolg einer Szilard-Chalmers-Trennung ergibt sich aus dem Anreicherungsfaktor, der meist als das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von Probe und Target vor der Trennung definiert wird:

$$f = \frac{A'_s}{A_s} = \frac{\frac{A'}{m'}}{\frac{A}{m}} = \frac{A'}{A} \cdot \frac{m}{m'} = \alpha \cdot \frac{m}{m'} \quad (9)$$

Er ist also proportional der radiochemischen Ausbeute und proportional dem Verhältnis $\frac{m}{m'}$ von bestrahlter und abgetrennter Menge des Targetelements. Der Anreicherungsfaktor erreicht ein Maximum bei der Ausbeute 1 und der kleinstmöglichen Menge m' , nämlich der der radioaktiven Substanz. Jede durch Nebenreaktionen verursachte Abscheidung stabilen Isotops vergrößert m' und verringert entsprechend den Anreicherungs- faktor. Oft werden statt der Targetaktivität und Targetmenge vor der Trennung (A und m) die entsprechenden Werte nach der Trennung gemessen (A'' und m''). Dann ergibt sich unter Berücksichtigung von $m = m' + m''$ und $A = A' + A''$:

$$f = \frac{1 + \frac{m''}{m'}}{1 + \frac{A''}{A'}} \quad (10)$$

Bei einer guten Anreicherung ist $\frac{A''}{A'} \ll 1$ und $\frac{m''}{m'} \gg 1$, also $f \gg 1$. Keine Anreicherung hat stattgefunden, wenn $\frac{A''}{A'} = \frac{m''}{m'}$, also $f = 1$.

Bei Bestrahlung eines Mischelements kann eine Erhöhung der spezifischen Aktivität auch erreicht werden, wenn das für die Kernreaktion entscheidende stabile Ausgangsisotop der Häufigkeit H vor der Bestrahlung angereichert würde, maximal auf 100 Prozent. Der Anreicherungsfaktor ergibt sich, bei Vernachlässigung der Unterschiede in den Atomgewichten der Isotope, maximal zu:

$$f' = \frac{1}{H} \quad (11)$$

Ein Vergleich zeigt, daß bei einer Menge m' des bestrahlten und nicht weiter verarbeiteten Reinisotops, bzw. einer gleich großen Probenmenge m' nach der Szilard-Chalmers-Trennung die gleiche Aktivität resultiert, wenn

$$f = f' \quad (12)$$

$$\alpha \cdot \frac{m}{m'} = \frac{1}{H} \quad (13)$$

$$\frac{m}{m'} = \frac{1}{\alpha \cdot H} \quad (14)$$

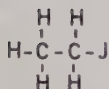
Je kleiner die Häufigkeit des Ausgangsisotops und je kleiner die Ausbeute bei der Szilard-Chalmers-Trennung, desto größer ist die zu bestrahlende Menge des Mischelements. Abtrennmethoden, die die Verarbeitung größerer Mengen erlauben, sind daher zu entwickeln, wenn die Szilard-Chalmers-Trennung von praktischem Nutzen sein soll.

2.2.5. Austauschreaktionen

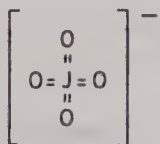
Der Erfolg einer Szilard-Chalmers-Trennung hat u.a. eine wesentliche Voraussetzung. Nach der Kernreaktion dürfen zwischen den radioaktiven und stabilen Isotopen des Elements keine oder zumindest keine raschen Austauschreaktionen stattfinden. Das Verhältnis A''/A' der radioaktiven Atome im Target nach der Trennung und derjenigen in der abgetrennten Probe nähert sich dabei immer mehr dem Verhältnis m''/m' der stabilen Isotope im Target nach der Trennung und derjenigen in der Probe und damit der Anreicherungsfaktor nach Gleichung (10) dem Wert 1. Der Versuch einer Anreicherung etwa von Radionatrium- oder Radiojod-Ionen nach Bestrahlung von Natriumjodid und Auflösung der Kristalle ist wegen sofortigen Ionenaustausches aussichtslos. Auch die Bildung einer zweiten Wertigkeitsstufe im Verlauf der Szilard-Chalmers-Reaktion bedingt noch keinen Erfolg, da rascher Elektronenaustausch eintreten kann z.B.



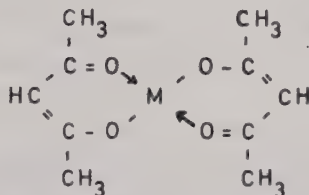
Als notwendig für das Gelingen der Trennung haben sich bisher stabile homöopolare Bindungen erwiesen, wie sie in Verbindungen mit Nichtmetallen oder Halbmetallen, aber auch in Metallkomplexen mit koordiniertem Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel vorliegen, z.B.



Äthyljodid



Perjodatanion



Metallacetylacetonat

Für die Lösung der hier gestellten Aufgabe kam nur der letztgenannte Verbindungstyp in Frage. Organische Erdalkaliverbindungen mit Bindung zum Kohlenstoff schieden wegen ihrer Instabilität von vornherein aus. Es mußten also Verbindungen mit Elektronendonatorengruppen gesucht werden, die sogar mit Erdalkalimetallen stabile Komplexe bilden.

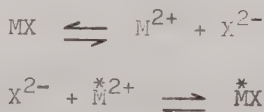
Komplex-Stabilität

Eine hohe Stabilität der Komplexverbindung ist in erster Linie erforderlich, um bei der Aufarbeitung in Lösung einen Isotopenaustausch zu vermeiden:



(wobei $\overset{*}{\text{M}}^{2+}$ der radioaktive Rückstoßatom, X der Ligand und MX der Komplex ist).

Eine Wiedervereinigung des Rückstoßatoms mit dem Molekülfragment, von dem es sich getrennt hat, ist jedenfalls in Lösung weniger wahrscheinlich. Dagegen würden freie Anionen des Komplexbildners die radioaktiven Metallionen wieder in einen Komplex überführen. Diese sind daher durch sorgfältige Reinigung des Targets vor der Bestrahlung zu entfernen. Danach können nur noch die im Gleichgewicht befindlichen Anionen einen Austausch herbeiführen:



Es ist an dieser Stelle wichtig, den Unterschied zwischen kinetischer und thermodynamischer Stabilität klarzustellen. Die thermodynamische Stabilität eines Komplexes ist ein Maß dafür, in welchem Ausmaß er unter bestimmten Bedingungen aus anderen Verbindungen gebildet oder in andere überführt wird, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet. Die kinetische Stabilität bezieht sich auf die Geschwindigkeit mit der Umwandlungen eintreten, die zur Einstellung des Gleichgewichtes führen.

Taube¹⁹⁾ ordnet die Komplexe nach der Geschwindigkeit ein, mit der Substitutionsreaktionen eintreten. So werden Komplexe mit schneller Reaktionsgeschwindigkeit als "labil" und mit sehr niedriger als "inert" (reaktionsträge) bezeichnet. Die Grenze zwischen diesen zwei kinetischen Begriffen wird von Taube willkürlich gewählt: Vollständiger Ablauf der Reaktion bis zum Gleichgewicht ca. 1 min. nach Zusammengeben der Reaktionspartner bedeutet, daß der Komplex labil ist. Ein Komplex kann thermodynamisch stabil, jedoch kinetisch labil sein, und z.B. einen Isotopenaustausch schnell eingehen. Die Stabilität wird von mehreren Faktoren bestimmt. Man nimmt an, daß bei überwiegend kovalenter Bindung des Liganden an das Zentralatom stabilere Komplexe entstehen. Zweifellos ist der kovalente Bindungscharakter ein wichtiger Faktor für die Stabilität. Andererseits

ist die Annahme vollkommener gegenseitiger Abhängigkeit von Stabilität und Bindungstyp nur mit Vorbehalt zu benutzen. Andere Faktoren, die eine wichtige Rolle spielen, sind die Ladung des Zentralatoms (Elektronenakzeptor), die Natur der Donatoratome, Struktur des Liganden usw..

Eine thermodynamische Betrachtung zeigt, daß die Stabilität eines Komplexes von der freien Energie der ganzen Molekel, bezogen auf die freien Energien der Dissoziationsprodukte, abhängt. So können Metallbindungen (wie bei den Erdalkalichelaten) schwachen kovalenten Charakter besitzen. Ist jedoch die Entropiezunahme groß genug, so können sich sehr stabile Komplexe ohne merklichen kovalenten Anteil bilden.

Austauschgeschwindigkeiten

Die Austauschgeschwindigkeiten der Metalle in Komplexen sind (mehr oder weniger) von der Beschaffenheit der Bindung zwischen Metall und Donatorgruppen abhängig und sind deshalb enger mit dem Bindungstyp als mit der Stabilität verknüpft. Im allgemeinen ist eine vorwiegend polare Bindung mit einer hohen Austauschgeschwindigkeit verbunden, während eine vorwiegend kovalente Bindung eher eine niedrige Austauschgeschwindigkeit erwarten läßt.

Taube¹⁹⁾ beschreibt ausführlich die Beziehung zwischen Austauschgeschwindigkeit und Komplexionen. Demzufolge ist der kovalente Charakter der Metall-Ligand Bindungen für die Austauschgeschwindigkeit oder Labilität der Komplexionen von Bedeutung, aber er hängt nicht unmittelbar mit diesem Phänomen zusammen und kann es in mancher Hinsicht nicht verständlich machen. Taube konnte zeigen, daß die Elektronenstruktur des Metallions in vielen Fällen der bestimmende Faktor für die Labilität ist und der kovalente Charakter nur eine zweitrangige Rolle spielt.

Für unseren Zweck genügt es, daß mindestens der thermische Austausch zwischen den radioaktiven Atomen in ihrem neuen chemischen Zustand und den inaktiven Atomen in der Targetverbindung langsam stattfindet. Die energiereichen Rückstoßatome können leichter

austauschen als Atome mit gewöhnlichen, thermischen Energien. Diese Austauschreaktionen der energiereichen Rückstoßatome und andere Reaktionen (2.2.6.) bestimmen zu einem Großteil die in Szilard-Chalmers-Prozessen erzielbaren Trennwirksamkeiten. Bei den bisher genannten Komplexen sind die Metallatome von Donatoratomen umgeben, die das Zentralatom nicht vollständig umhüllen oder, bei vollständiger Umhüllung, auch von solchen, die locker gebunden sind. Der Erfolg der Trennung beruht darauf, daß mindestens eine feste Bindung zum Metallion besteht, die nur durch den radioaktiven Rückstoß gebrochen wird. Im Prinzip könnte jedoch auch ein locker gebundenes, in einem stabilen starren Käfig befindliches stabiles Metallion gehindert werden, mit radioaktiven Ionen auszutauschen, die nur auf Grund des Rückstoßes den Käfig verlassen konnten. Solche Verbindungen (Kryptate) wurden hier ebenfalls für Szilard-Chalmers-Trennungen verwendet (2.2.8.).

2.2.6. Chemische Reaktionen

Auch wenn kein Austausch der radioaktiven Isotope stattfindet, muß nach Gleichung (10) eine Verringerung des Anreicherungs=faktors eintreten, wenn sich das Verhältnis m''/m' der stabilen Atome im Target nach der Trennung und in der abgetrennten Probe verringert. Stabile Atome der gleichen chemischen Form wie die der radioaktiven Rückstoßatome werden mit diesen getrennt und vergrößern die Menge m' . Es muß also vermieden werden, daß stabile Isotope vor oder nach der Bestrahlung dem Target unbeabsichtigt als Verunreinigung zugefügt werden oder sogar als Träger für die Abtrennung benutzt werden.

Der häufigste Grund für die Anwesenheit stabiler Atome in der Probe ist ihre Entstehung durch thermische und strahlenchemische Reaktionen, die sich besonders im Reaktor nicht vermeiden lassen. Werden die stabilen Atome proportional der Bestrahlungsdauer freigesetzt, so ist diese auf die Dauer einiger Halbwertszeiten zu beschränken. Während nämlich die Zahl der stabilen Atome auch

bei anfänglich geringer Produktionsrate konstant zunimmt, stellt sich bei den radioaktiven Isotopen das Gleichgewicht ein, in dem ebenso viele Atome wieder zerfallen wie sich bilden (Abb.2).

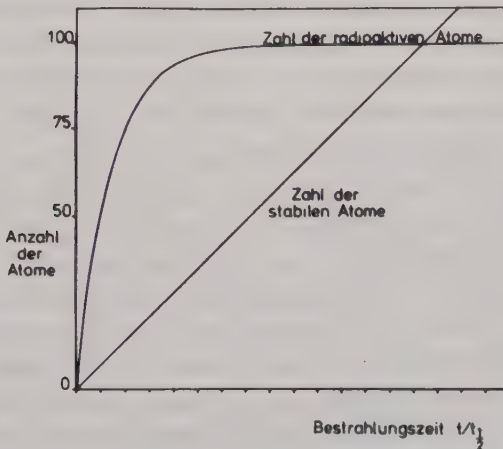


Abb. 2: Abspaltung radioaktiver Atome durch Rückstoß und stabiler Atome durch strahlenchemische Reaktionen bei der Bestrahlung (schematisch)

2.2.7. Abtrennmethoden

Wie aus Gleichung (10) hervorgeht, tritt eine Verminderung des Anreicherungsfaktors f ein, wenn das Verhältnis der Aktivitäten in restlicher Targetmenge und abgetrennter Probe A''/A' groß wird, d.h. die radioaktiven Atome ungenügend abgetrennt werden. Es soll also eine möglichst hohe radiochemische Ausbeute angestrebt werden. Ein hoher Anreicherungsfaktor allein ist aber noch nicht ausreichend. Gleichzeitig sollte die gesamte Herstellung der angereicherten Probe in einem Zeitraum erfolgen, der kurz ist im Vergleich zur Halbwertszeit des getrennten Nuklids, wenn das radioaktive Präparat für eine Weiterverwendung etwa als Tracersubstanz von praktischem Nutzen sein

soll. Die Forderung, hohe Ausbeuten in kurzer Zeit zu erhalten, läßt für die Szilard-Chalmers-Trennungen die gleichen Schwierigkeiten erwarten, wie sie von der analytischen Chemie bekannt sind.

Die Ausheilung ("annealing"), d.h. Rückkehr der abzutrennenden radioaktiven Atome in die ursprüngliche chemische Form im Target durch Temperatur- und Strahleneinfluß²⁰⁾ während und nach der Bestrahlung muß ebenfalls berücksichtigt werden. Auch deshalb soll die Aufarbeitung der bestrahlten Targetverbindung so schnell wie möglich nach der Bestrahlung erfolgen.

Die Abtrennung der durch Szilard-Chalmers-Prozeß entstandenen Radioisotope geschieht meist, wie bei anderen analytischen Methoden, dadurch, daß ein Zustand herbeigeführt wird, in dem Targetverbindung und Rückstoßatome sich in zwei nicht oder nur wenig mischbaren Phasen befinden und mit diesen getrennt werden können. Bei den hier behandelten Metallen kann die Gasphase übergangen werden, da gasförmige Verbindungen weder als Targets noch für die Trennung in Frage kommen. Da außerdem die vollständige Trennung zweier fester Phasen meist schwierig ist, bleiben die folgenden Kombinationen übrig:

Phase der Targetatome	Phase der Rückstoßatome	Art der analytischen Methode
fest	flüssig	1. Fällung. Das Target wird gelöst und wieder gefällt, Rückstoßatome bleiben in Lösung. 2. Catcher. Feinverteiltes festes Target befindet sich in einer Flüssigkeit, die als "Catcher" dient.

Phase der Targetatome	Phase der Rückstoßatome	Art der analytischen Methode
flüssig	fest	1. Mitfällung und/oder Adsorption. Rückstoßatome werden mit einem nichtisotopen Trägermaterial gefällt oder an einem solchen adsorbiert. 2. Säulen-, Papier- und Dünnschichtchromatographie. Rückstoßatome bleiben an der festen Phase zurück. 3. Ionenaustauscher. Rückstoßatome bleiben am Ionenaustauscher zurück. 4. Catcher. Flüssiges Target befindet sich in den Poren einer Festsubstanz die als "Catcher" dient. Mit festem "Catcher" gemischtes Target wird durch Auflösung entfernt.
flüssig	flüssig	1. Solventextraktion. Targetverbindung und Rückstoßatome verteilen sich bei weitgehender Trennung über zwei nicht mischbare Lösungsmittel.

2.2.8. Targetverbindungen

Die für eine erfolgreiche Szilard-Chalmers-Trennung notwendigen Eigenschaften der Targetverbindungen ergeben sich aus dem vorangegangenen:

- a) Das durch Rückstoß zu trennende Atom soll möglichst irreversibel an mindestens ein Nachbaratom gebunden sein (homöopolare, kovalente Bindung) oder sich in einem möglichst starren Käfig befinden, der, wie die feste Bindung, einen Isotopenaustausch verhindert.

- b) Die Targetverbindung soll thermisch so weit stabil sein, daß, eventuell bei gleichzeitiger Kühlung, keine stabilen Atome in der gleichen oder chemisch ähnlichen Form entstehen, wie sie durch den Rückstoß gebildet werden.
- c) Die Targetverbindung soll strahlenchemisch so weit stabil sein, daß, außer durch den Rückstoßeffect, möglichst wenig strahlenchemische Reaktionsprodukte, insbesondere mit gleichen oder ähnlichen chemischen Eigenschaften gebildet werden, wie die der Rückstoßatome.

Bei Verwendung einer flüssigen Phase zur Abtrennung der Rückstoßatome soll eine möglichst unlösliche Targetverbindung fein verteilt oder porös sein, d.h. eine große Oberfläche darbieten, oder zumindest in eine unlösliche Verbindung dieser Art überführt werden können.

Bei Abtrennung der Rückstoßatome an einer festen Phase muß die Targetverbindung flüssig sein. Da der Prozentgehalt an dem zu aktivierenden Element möglichst hoch sein sollte, ist die Bestrahlung in Lösung unerwünscht. Daher werden feste Verbindungen bestrahlt, die man anschließend leicht in die flüssige Phase überführen kann.

Existiert das zu bestrahlende Element in zwei oder mehr relativ beständigen Oxydationsstufen, so wird nach Möglichkeit eine Verbindung einer niederen Oxydationsstufe als Target zu wählen sein. Das heiße Rückstoßatom verliert zunächst Elektronen und kann dann unter Umständen in einer höheren Oxydationsstufe auftreten, in der es weniger wahrscheinlich mit den stabilen Isotopen im Target austauschen kann.

Die Targetverbindung sollte zwecks Erzielung hoher spezifischer Aktivität einen möglichst hohen Prozentgehalt an dem zu bestrahlenden Element enthalten.

Wie bereits erwähnt, ist eine Targetverbindung zweckmäßigerweise entweder gut oder schwer löslich. Zu den verwendeten schwer löslichen Targetverbindungen zählen:

Koordinationspolymere aus Calcium und Chinizarin

Calciumchloranilat

Calciumverbindung des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons

Calciumrhodizonat

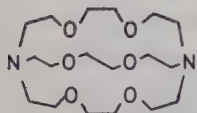
Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)

Die gut löslichen Targetverbindungen waren:

Kobalt(III)-acetylacetonat

Kryptate aus Calcium-, Barium-, Natrium- und Kaliumionen mit Kryptofix[®] 222.

J.M. Lehn und Mitarbeiter²¹⁾ entdeckten 1969 diese neue Verbindungsklasse der Polyoxadiazamakrobicyclen, die bicyclische Ringsysteme mit zwei Stickstoffbrückenkopfatomen und definierten variablen Anzahlen von Äthersauerstoffatomen und Äthylengruppen darstellen. Die Anzahl der Sauerstoffatome in den einzelnen Brücken wird durch die an das Warenzeichen Kryptofix[®] angehängte Zahl ausgedrückt, wie aus der nachstehenden Formel ersichtlich ist:



Trivialname: Kryptofix[®] 222

Systematischer Name: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8,8,8)-hexacosan.

Bei der Betrachtung der Strukturformel ist ohne weiteres ersichtlich, daß die bicyclischen Aminopolyäther zur Bildung von Einschlußverbindungen besonders befähigt sind. Die durch Einnistung eines Kations in den Hohlraum entstehenden Komplexe werden "Kryptate" (vom Lateinischen crypta = Grotte, Hohlraum) genannt²²⁾. Röntgen-Strukturanalysen eines Rubidium-Kryptats zeigen, daß sich das Kation tatsächlich im Innern des Hohlraumes aufhält²³⁾. Ein Atomkalottenmodell des verwendeten Komplexes zeigt Abb. 3.



Abb. 3: Kalottenmodell eines Kryptats mit Kryptofix[®] 222.

Das besondere bei diesen Makrobicyclen im Gegensatz zu den meisten Komplexbildnern ist, daß sie in der Lage sind, Alkali- und Erdalkalimetall-kationen zu komplexieren.

Die bisher bekannten Stabilitätskonstanten²⁴⁾ der Metallkryptate versprachen eine Anwendungsmöglichkeit in der Radiochemie. Es wurde hier zum ersten Mal untersucht, wie weit die Kryptate als Targets für Szilard-Chalmers-Reaktionen geeignet sind.

3. Experimentelles

3.1. Nicht-radioaktive Methoden

3.1.1. Chemikalien und Lösungsmittel

1,4-Dihydroxy-anthrachinon (Chinizarin, Schmp. 191-195°C) wurde vor Gebrauch aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 192-193°C.

250 g N,N-Dimethylformamid wurden mit 30 g Benzol und 12 g Wasser vermischt und die Verunreinigungen zusammen mit den Zusätzen durch anschließende Fraktionierung getrennt. Nach längerem Trocknen über KOH wurde das Amid über frischem Calciumoxid bei 10 mm Hg fraktioniert destilliert.

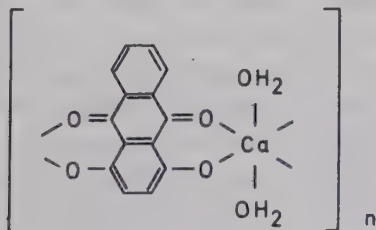
1,4-Dioxan wurde mit Ätzkali geschüttelt und fraktioniert. Danach wurde das Dioxan über Kaliumhydroxid aufbewahrt, um Peroxide unschädlich zu machen.

Die 0,001 m Lösung von Äthylendiamin-tetraessigsäure-di-Natriumsalz wurde durch Verdünnung einer 0,1 m Fixanal III-Lösung (E. Merck) hergestellt.

Alle übrigen Chemikalien und Lösungsmittel waren vom Reinheitsgrad "pro analysi" und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

3.1.2. Darstellung der Targetverbindungen

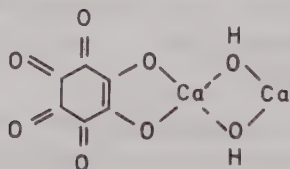
Koordinationspolymer aus Calcium und 1,4-Dihydroxy-anthrachinon (Chinizarin)



Calciumnitrat wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Diese Lösung wurde zu einer äquimolaren Lösung von Chinizarin in Benzol gegeben. Beim Stehenlassen dieses Gemisches sollte sich an der Phasengrenze zwischen Benzol und Wasser durch Grenzflächenpolymerisation langsam ein Polymer bilden²⁵⁾. Es entstand ein amorpher dunkelblauer Film, der jedoch nicht isoliert werden konnte.

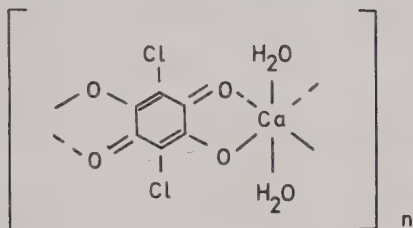
Das gleiche Koordinationspolymer sollte bei der Reaktion von Chinizarin mit Calciumnitrat in ammoniakalisch^{26,27)}, wäßriger Lösung entstehen. Bei Zugabe von äquimolaren Mengen an Calciumnitrat und Chinizarin bildete sich eine schwarzblaue Verbindung mit einem Schmelzpunkt, der über 300°C lag. Das Produkt enthielt 14,31% Calcium, aber die Elementaranalyse zeigte, daß die Verbindung nicht in reinem Zustand vorlag.

Calciumrhodizonat



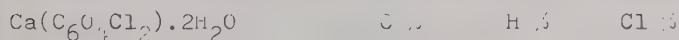
Eine wäßrige Lösung von Calciumnitrat-tetrahydrat (2,36 g; 0,01 mol) wurde zu einer mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung von Natriumrhodizonat (2,14 g; 0,01 mol) in Wasser zugesetzt²⁸⁾. Sofort schied sich ein violetter Niederschlag von Calciumrhodizonat aus.

Calciumchloranilat



Die Chloranilsäure (2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzo=chinon) ist eine starke dibasische organische Säure und bildet ein schwerlösliches rot-violettes Calciumsalz.

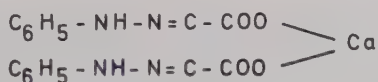
Chloranilsäure (2,3 g; 0,01 mol) wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt²⁹⁾. Eine Lösung Calciumtetrahydrat (2,6 g; 0,01 mol) in Wasser wurde zugetropft, wobei violette Kristalle von Calciumchloranilat ausschieden. Die Elementaranalyse ergab:



Ber.	25,47	1,41	25,06
------	-------	------	-------

Gef.	25,31	1,24	24,92
------	-------	------	-------

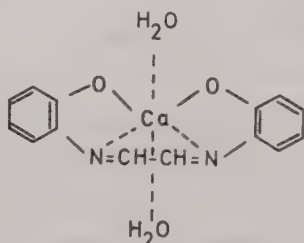
Calciumverbindung des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons



Das Natriumsalz des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons (92,5 mg; 0,25 mmol) wurden in 80 ml Wasser gelöst und eine Lösung von Calciumnitrat-tetrahydrat (59 mg; 0,25 mmol) in 10 ml Wasser bei Zimmertemperatur zugegeben³⁰⁾. Der ausgeschiedene gelbe kristalline Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an exsikkatortrockener Substanz betrug 95% der Theorie.

$C_{16}H_{12}N_4O_4Ca$	C %	H %	N %
Ber.	52,80	3,32	15,39
Gef.	52,60	3,76	15,39

Calcium-glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)³¹⁾



Der Komplex wurde nach Bayer und Schenk³²⁾ wie folgt hergestellt: Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (0,24 g; 1 mmol) in 15 ml heißem Methanol wurden zu einer Lösung von Natriumhydroxid (0,08 g; 2 mmol) in 20 ml Methanol gegeben. Nach Zufügen einer Lösung von Calciumacetat (0,2 g; 1,3 mmol) in 5 ml Wasser, bildete sich sofort ein roter Niederschlag, der abfiltriert und viermal mit Methanol und Wasser gewaschen wurde. Die Substanz wurde 30 h über Phosphorpentoxid bei 60°C/14 Torr getrocknet.

$C_{14}H_{10}N_2O_2Ca \cdot 2H_2O$	C %	H %	N %	Ca %
Ber.	53,55	4,49	8,92	12,76
Gef.	53,30	4,29	8,72	12,61

Die teilweise Löslichkeit des Calciumhydroxids in Methanol gestattete folgende neue Methode:

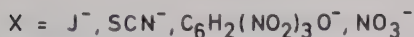
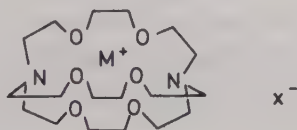
Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (0,48 g; 2 mmol) und Calciumhydroxid (0,15 g; 2 mmol) wurden in 40 ml Methanol in einem Kolben, versehen mit einem Magnetrührer und Rückflußkühler, zum Sieden erhitzt. Es entstand sofort eine rosa Färbung, die allmählich dunkler wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann 28 h unter Rückfluß und Rühren erhitzt, wobei der Zutritt des Kohlendioxids der Atmosphäre mit einem Kaliumhydroxidröhrchen

ausgeschlossen wurde. Anschließend wurde der rote Niederschlag abfiltriert und viermal mit Methanol und Wasser gewaschen. Die Substanz wurde 30 h über Phosphorpentoxid bei 60°C/14 Torr getrocknet.

$C_{14}H_{10}N_2O_2 \cdot Ca \cdot 2H_2O$	C %	H %	N %
Ber.	53,55	4,49	8,92
Gef.	53,32	4,38	9,20

Kryptate

Zur Darstellung der Kryptate wurde ausschließlich Kryptofix[®] 222 verwendet. Im folgenden sind die Verbindungen genannt, deren Kationen komplexiert wurden.



Natriumjodid

Kryptofix[®] 222 (163,7 mg; 0,43 mmol) wurden in 10 ml Chloroform gelöst und Natriumjodid (65,29 mg; 0,43 mmol) hinzugefügt. Nach zweistündigem Umrühren bei Zimmertemperatur ergab sich eine leicht gelb gefärbte Lösung, die nach Zugabe von Natriumjodid (15 mg; 0,1 mmol) zwei Stunden weiter gerührt wurde. Das überschüssige Salz wurde dann abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (Rotavapor) abgedampft. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und durch Zugabe von Petroläther umkristallisiert. Die Kristalle schmolzen unter Zersetzung bei 275°C.

Kaliumthiocyanat

Kryptofix[®] 222 (48,14 mg; 0,13 mmol) wurden in 10 ml Chloroform gelöst und Kaliumthiocyanat (12,43 mg; 0,13 mmol) hinzugefügt. Nach mehrstündigem Umrühren bei 50 - 60°C war die Reaktion beendet. Nach Abfiltrieren der Lösung wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und durch Zugabe von Petroläther umkristallisiert. Die schwach gelb gefärbten Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 154 - 155°C.

Calciumpikrat

Kryptofix[®] 222 (94,1 mg; 0,25 mmol) wurden in 20 ml Chloroform gelöst und Calciumpikrat (129 mg; 0,26 mmol) hinzugefügt. Unter Umrühren bei Zimmertemperatur entstand eine gelbe Lösung und die Kryptatbildung war innerhalb von 15 min beendet. Das überschüssige Salz wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (Rotavapor) abgedampft. Das Kryptat wurde aus Methanol umkristallisiert. Die gelben Kristalle wiesen einen Schmelzpunkt von 189 - 190°C auf.

Bariumnitrat

Kryptofix[®] 222 (109,6 mg; 0,3 mmol) wurden in 50 ml absolutem Äthanol gelöst und mit Bariumnitrat (76,1 mg; 0,3 mmol) unter Umrühren 8 Tage bei 60°C erhitzt. Nach Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum (Rotavapor) abgedampft. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das Kryptat kristallisierte bei Raumtemperatur aus und wies einen Schmelzpunkt von 278 - 279°C auf.

Die Schmelzpunkte der Kryptate aus Natriumjodid und Kaliumthiocyanat mit Kryptofix[®] 222 stimmten mit den Literaturwerten überein. Die der Kryptate aus Calciumpikrat und Bariumnitrat sind in der Literatur nicht angegeben.

3.1.3. Chemische Analysen

Analytische Bestimmungen waren notwendig, um den Gehalt an Targetelement in den Proben sowohl vor der Bestrahlung, als auch nach der Szilard-Chalmers-Trennung zu bestimmen. Es wurden sowohl nicht radioaktive analytische Methoden herangezogen, als auch radioaktive (Aktivierungsanalyse, Autoradiographie). Die letzteren werden zweckmäßigerweise gesondert in den Abschnitten 3.2.3. und 3.2.4. beschrieben.

Die Elementaranalysen der Targetverbindungen wurden freundlicher Weise am Pharmazeutischen Institut der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten diente ein Schmelzpunkt=apparat nach Dr. Tottoli^{*)} und ein Mikroheiztisch FP 52^{**)}.

Spektralphotometrische Bestimmung von Calcium

Zur Messung diente ein Spektrophotometer Cary 14 mit folgenden Daten:

Bereich: VIS

Lichtquelle: Halogen-Lampe, Betriebsspannung 70 Volt

Detektor: Phototube

Photomultiplier-Spannung: Stufe 1

Slit-Control: Stufe 5

Extinktionsmeßbereiche: 0 - 0,1
 0 - 0,2

Wellenlängenbereich: 600 - 400 nm

Wellenlängenvorschub: 25 Å/sec

Papiervorschub: 2,5 inch/min

Küvettschichtdicke: 10 mm

*) Firma Büchi, Schweiz

**) Firma Mettler Instrumente AG., Schweiz

Die Bestimmung des Calciums wurde spektralphotometrisch mit Murexid³³⁻³⁵⁾ wie folgt unternommen:

Die Probe-Lösung (0,5 ml) wurde mit Kaliumhydroxid (0,5 ml; 0,1 m) in einem Meßkolben versetzt und nach Zugabe von Murexid-Lösung (5 ml; 20 mg/l) auf 10 ml aufgefüllt. Nach 5 min wurde das Gemisch in 1-cm-Küvetten zwischen 600 bis 400 nm gegen die Reagentien gemessen.

Die Blindprobe wurde jedesmal neu angesetzt und enthielt sämtliche Reagentien einschließlich in der Probe vorkommenden Natriumchlorid. Die Sättigung mit Natriumchlorid hatte sich bei der Extraktion der Radiocalciumionen in die wäßrigen Phasen als notwendig erwiesen, um die Löslichkeit der organischen Calciumverbindungen herabzusetzen.

Für die Eichkurve wurde anstelle der 0,5 ml Probe-Lösung 0,5 ml der gesättigten Natriumchlorid Lösung genommen und 10, 20, 50 μ l einer Calcium-Lösung von 200 mg Ca/l und 10, 20 μ l einer Lösung von 800 mg Ca/l hinzugefügt. Die Abb. 4 gibt eine so aufgenommene Eichkurve wieder. Die Extinktionswerte E wurden bei 490 nm abgelesen. Die relative Standardabweichung der Einzelwerte ist etwa $\pm 5\%$ (s. Anhang 1).

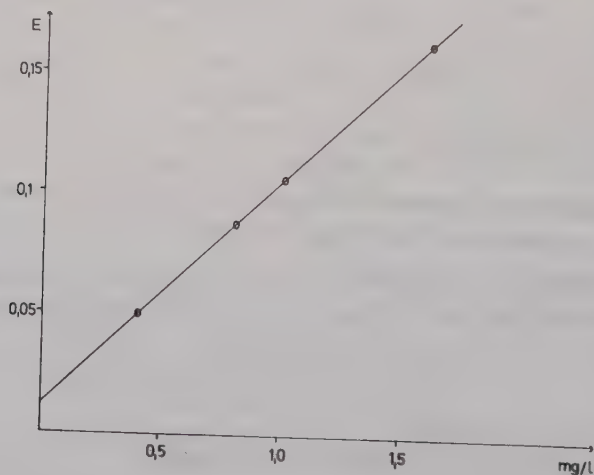


Abb. 4: Eichkurve für die Calcium-Bestimmung. ($k = 0,0228$; Ordinatenabschnitt = 0,0125).

Zeitliche Abnahme der Extinktion der Murexid-Lösung

Empirisch wurde festgestellt, daß sich die Murexid-Lösung im Verlauf eines Tages bereits meßbar veränderte und zwar innerhalb der Meßgenauigkeit linear. Um nicht stündlich neue Murexid-Lösung ansetzen zu müssen, wurde die zeitliche Abnahme der Extinktion bestimmt indem jeweils zu Anfang und Ende einer Meßreihe die Signale für eine bestimmte Calcium-Konzentration gemessen wurden. Die Meßwerte wurden dann rechnerisch nach folgenden Gleichung mit einem Korrekturfaktor k korrigiert.

$$Y_{\text{kor.}} = Y_{\text{gef.}} \cdot (1 + kt) \quad (15)$$

wobei: k = Korrekturfaktor

t = Zeit, die vergangen ist von der ersten Messung
bis zur jeweiligen Messung, der einzelnen Proben.

Überlegungen zur Ableitung des Korrekturfaktors k :

In der Abb. 5 sind zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigerung, wobei die Geradengleichung $Y_{\text{kor.}}$ die Steigung Null hat.

$$Y_{t_a} = Y_{\text{gef. } t_a} \cdot (1 + kt_a) \quad (16)$$

$$Y_{t_e} = Y_{\text{gef. } t_e} \cdot (1 + kt_e) \quad (17)$$

wenn nun $Y_{t_a} = Y_{t_e}$, und $t_a = 0$, und zieht man Gleichung (16) von (17) ab, so ergibt sich:

$$0 = Y_{\text{gef. } t_e} \cdot (1 + kt_e) - Y_{\text{gef. } t_a}$$

$$k = \frac{Y_{\text{gef. } t_a} - Y_{\text{gef. } t_e}}{Y_{\text{gef. } t_e} \cdot t_e} \quad (18)$$

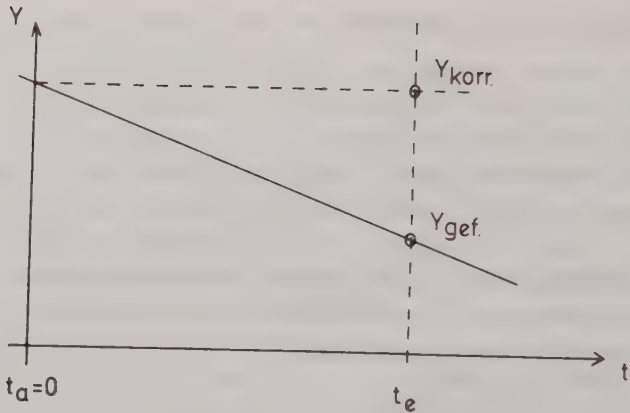


Abb. 5: Zeitliche Abnahme der Extinktion der Murexid-Lösung

Emissionsspektroskopie

Versuche mit der Methode der Emissionsspektroskopie zeigten keinen Erfolg bei der Bestimmung. Die große Menge Natriumchlorid, die in der gesättigten wässrigen Lösung vorhanden war, verstopfte den Gasbrenner und die Helligkeit des Natriumlichts beeinträchtigte das ausgesandte Licht des Calciums, obgleich die Probe verdünnt wurde.

Atomabsorptionsspektrophotometrie

Die hohe Konzentration des Natriums erfordert das Verdünnen der Proben bis zu einem Grad, bei dem die Nachweisgenauigkeit auch für die Atomabsorptionsspektrophotometrie zu gering wird.

Mitfällung

Durch Fällung des Calciums als Oxalat unter Verwendung von Strontium als Trägersubstanz und anschließender Bestimmung durch Atomabsorption, wurde versucht, die Störung des Natriumchlorids zu umgehen, da Strontium keine Interferenz verursacht. Die Mitfällung des Calciums war jedoch unvollständig.

3.2. Radioaktive Methoden

3.2.1. Bestrahlungen

Die feingepulverten Verbindungen wurden in flache Beutel aus Polyäthylenfolie eingewogen und zugeschweißt. Als Sicherheitsmaßnahme, zur Vermeidung von Kontamination des Reaktors durch eventuelles Platzen der Beutel, wurden sie in eine zweite Polyäthylenhülle verschweißt.

Durch Dünnschichtchromatographie gereinigte Verbindungen wurden direkt auf dem Chromatogramm bestrahlt und vorher ebenfalls in Polyäthylenfolien eingeschweißt, desgleichen einige Plastikfolien, die aktivierungsanalytisch untersucht wurden. Chlorhaltige und einen Tag lang zu bestrahlende Verbindungen wurden in Quarzröhrchen eingewogen und eingeschmolzen.

Die Bestrahlungen erfolgten dann:

- a) 3 oder 6 h lang im Karussell des Triga Reaktors in Mainz bei einer Reaktorleistung von 100 kW und einem Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{11} n_{th}/cm^2 \cdot sec$ oder
- b) 8 bis 10 min in der Rohrpost des FRM Reaktors der Technischen Universität München in Garching bei einer Reaktorleistung von 4 MW und einem thermischen Neutronenfluß von $1.4 \cdot 10^{13} n_{th}/cm^2 \cdot sec$.
- c) Bis 24 h am Kernrand des FRM Reaktors mit den genannten Daten. Die Bestrahlungen in Garching wurden mit Hilfe der Rohrpostanlage des Reaktors vorgenommen. Die Proben wurden in ein verschraubbares Rabbit aus Polyäthylen gebracht und dieses mit der Rohrpost in die Bestrahlungsposition des Reaktors geschossen. Nach der Aktivierung war die Zielstation der Rohrpost das Nordlabor des Instituts für Radiochemie, in dem die Aufarbeitung erfolgte. Die nicht mit Hilfe der Rohrpost erhaltenen Proben wurden abgeholt und ebenfalls im Nordlabor aufgearbeitet.

Nach der Bestrahlung in Mainz wurden die Proben nach Marburg gefahren und aufgearbeitet. Für den Transport wurden ca. 2 h benötigt.

Die bestrahlten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Bestrahlungsangaben der bestrahlten Verbindungen

Bestrahlte Verbindung	Verpackung	Reaktor	Bestrahlungsdauer	gesuchtes Nuklid
Calciumchloranilat	Quarz	M	6 h	Ca-47
Calciumverbindung des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons	PA	M	6 h	Ca-47
Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)	PA	M	6 h	Ca-47
"	PA	G	8 min	Ca-49
Ca(OH) ₂	PA	K	6 h	Ca-47
"	PA	G	8 min	Ca-49
NaJ	PA	M	3 h	Na-24
KSCN	PA	M	3 h	K-42
K ₂ CrO ₄	PA	M	3 h	K-42
BaO	Quarz	G	1 d	Ba-131
"	PA	G	10 min	Ba-139
Ba(NO ₃) ₂	PA	M	3 h	Ba-139
"	PA	G	10 min	Ba-139
"	Quarz	G	1 d	Ba-131
Calciumkryptatnyktrat	PA	G	8 min	Ca-49
Bariumkryptatnitrat	PA	G	10 min	Ba-139
Co(III)-Acetylacetonat	PA	G	10 min	Co-60m
Plastikfolien	PA	G	10 min	-

" PA = Polvathylen " = einziger Reaktor " = Garching-Reaktor

3.2.2. Aktivitätsmessungen

Identifizierung der Nuklide

Radionuklide können durch mehrere Eigenschaften eindeutig identifiziert werden. Charakteristisch für ein Radionuklid ist die Art der ausgesandten Strahlung, deren Energie und die Halbwertszeit. Bei den durchgeführten Versuchen wurden zur Identifizierung die Gamma-Energien der Nuklide und ihre Halbwertszeit herangezogen. Die Gamma-Energien wurden durch Impulshöhenanalyse bestimmt. Zur Bestimmung der Halbwertszeit wurde die der Aktivität proportionale Impulsrate eines Peaks in Abhängigkeit von der Zeit graphisch aufgetragen.

Die gemessenen Nuklide, die bei der Bestrahlung der Targetverbindungen mit thermischen Neutronen entstanden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Beta-Messungen

Bei den Austauschreaktionen, die durch Dünnschichtchromatographie untersucht wurden, genügte es, die Aktivität mittels Beta-Messung zu bestimmen, da jeweils nur ein radioaktives Nuklid vorhanden war oder die niederenergetische Strahlung störender Nuklide durch Aluminiumfilter absorbiert werden konnte.

Die Beta-Messungen wurden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr Valvo 18506 durchgeführt. Der Detektor war an ein Zählgerät Baird Atomic 3000/6980 angeschlossen. Als Ausgabegerät diente ein Kienzle-Drucker D-44.

Tabelle 2: Zerfallseigenschaften der durch Aktivierung mit thermischen Neutronen erzeugten und gemessenen Nuklide^{36,37)}.

Nuklid	Zerfallsart	Halbwertszeit	β	Strahlungsenergie (MeV) γ
⁴⁷ Ca	β^-	4,54 d	1,98 max. 0,67 max.	1,2968 (75,0 A)
⁴⁹ Ca	β^-	8,70 m	1,95 max.	3,0844 (91,7 A)
²⁴ Na	β^-	15,00 h	1,389 max.	2,7541 (99,85 A)
⁴² K	β^-	12,36 h	3,52 max.	1,5247 (17,9 A)
¹³¹ Ba	EC	11,50 d	—	0,4963 (41,3 A) 0,1237 (32,0 A) 0,2160 (21,0 A) 0,3732 (13,0 A)
¹³⁹ Ba	β^-	82,90 m	2,3 max.	0,1658 (22,6 A)
^{60m} Co	IT	10,47 m	1,55 max.	0,0586 (99,75 A)
⁶⁰ Co	β^-	5,26 a	1,48 max. 0,314 max.	1,1732 (99,88 A) 1,3325 (100,0 A)
¹²² Sb	β^-	2,70 d	1,97 max.	0,5541 (63,0 A) 0,6928 (3,27 A)
^{122m} Sb	IT	4,20 m	—	0,0616 (50,0 A)
¹²⁴ Sb	β^-	50,20 d	2,31 max.	0,6027 (98,1 A)
³⁵ Cl	β^-	37,30 m	4,91 max.	2,1675 (44,0 A) 1,6424 (32,2 A)
⁵⁶ Mn	β^-	2,58 a	2,85 max.	0,8466 (99,0 A)

A = absolute Intensität (γ -Häufigkeit, Photonen pro 100 Zerfälle).

Gamma-Spektrometrie

Die vom Target ausgehende Gamma-Strahlung wurde von einem Ge(Li)-Detektor registriert (Canberra, LD 31, 30 cm³, 3,3 kV Halbwertsbreite für die 1,33 MeV-Gamma-Linie des ⁶⁰Co, Detektorspannung -2.000 V). Die Ausgangssignale des Detektors gelangten über einen Vorverstärker (Canberra, 1408 C) zum Hauptverstärker (Tennelec TC 202 BLR) und nach einer Impulsformung und Verstärkung in den Vielkanalanalysator Nuclear Data (ND 2200). Die Ausgabe der Spektren erfolgte über eine IBM-Schreibmaschine, wie Abb. 6 zeigt.

Einige Messungen mußten mit einem 3"x3" NaJ(Tl)-Bohrlochkristall (Auflösung ca. 10%) ausgeführt werden. Die Meßanordnung ist ähnlich der beschriebenen Apparatur.

Gemessen wurde in "live time"-Betrieb, d.h. die Ergebnisse sind totzeit-korrigiert (die Totzeit des Geräts wurde automatisch von der Meßzeit abgezogen).

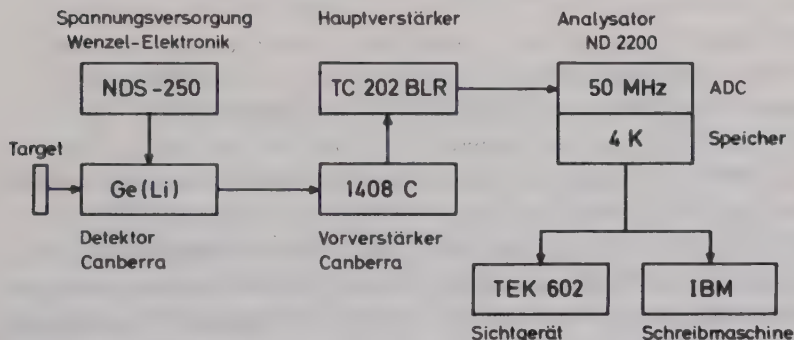


Abb. 6: Meßanordnung für die Gamma-Spektrometrie (schematisch)

Radiocalcium (^{47}Ca und ^{49}Ca)

Für Indikatorversuche, etwa in der Medizin, sind die Radionuklide ^{45}Ca und ^{47}Ca (Halbwertszeit $t_{1/2} = 165 \text{ d}$ bzw. $4,5 \text{ d}$) am besten geeignet (s. Abb. 7). Sie gestatten langdauernde Austauschversuche z.B. in Knochen, und haben für den Nachweis auch günstigere Strahlungseigenschaften als das sehr langlebige ^{41}Ca ($t_{1/2} = 8 \cdot 10^4 \text{ a}$). Ihre Anreicherung ist daher für die Isotopentechnik von großer Bedeutung, und die Suche nach Calciumverbindungen, die für die Szilard-Chalmers-Trennungen geeignet sind, ist daher wiederholt unternommen worden.

Ca 40 96,97 $\sigma_{\text{abs}} 0,22$	Ca 41 $8 \cdot 10^4 \text{ a}$ kein γ	Ca 42 0,64 $\sigma 0,70$	Ca 43 0,145 $\sigma 6,2$	Ca 44 2,06 $\sigma 1,1$	Ca 45 165 d $\beta^- 0,33$ $\gamma -$	Ca 46 0,0033 $\sigma 0,25$	Ca 47 4,54 d $\beta^- 0,20$ $\gamma 1,30$	Ca 48 0,185 $\sigma 1,1$	Ca 49 8,8 m $\beta^- 2,0$ $\gamma 308,407$
--	--	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--	----------------------------------	--	--------------------------------	---

Abb. 7: Calcium-Isotope. Ausschnitt aus der Nuklidkarte³⁸⁾.

Die hier durchgeführten Versuche beschränkten sich zunächst nur auf die Messung des ^{47}Ca , da ^{45}Ca wegen der zu geringen Zählwirksamkeit des Geiger-Müller Zählrohres nicht mit ausreichender Ausbeute bestimmt werden konnte. Die Aktivitätsmessungen erfolgten über dessen 1,29 MeV-Gamma-Linie. Zuerst wurden die Messungen mit einem 3"x3" NaJ(Tl)-Kristall vorgenommen. Jedoch das geringe Auflösungsvermögen dieses Detektors erschwerte die Auswertung der Messungen, da die 1,29 MeV-Gamma-Linie des ^{47}Ca von der 1,37 MeV-Gamma-Linie des Nuklids ^{24}Na , welches durch Aktivierung des in den Calcium-organischen Verbindungen stets vorhandenen Natriums entsteht, stark überlagert wurde. Daher wurde bei den folgenden Messungen der genannte Ge(Li)-Detektor verwendet.

Die geringe Isotopenhäufigkeit und der sehr kleine Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen des Ausgangsisotops ^{46}Ca führte zu niedrigen Calciumaktivitäten. Deshalb und wegen der genannten Störung durch ^{24}Na wurden weitere Versuche mit dem Nuklid ^{49}Ca ausgeführt. Es entsteht aus ^{48}Ca , das eine größere Isotopenhäufigkeit (0,185% gegenüber 0,0033%) und einen größeren

Absorptionsquerschnitt (1,1 barn gegenüber 0,25 barn) besitzt (s. Abb. 7).

Die durchgeführten relativen Aktivitätsmessungen des ^{49}Ca erfolgten über die 3,08 MeV-Gamma-Linie. Zur Aufnahme eines Spektrums wurde bei einer Meßzeit von 1000 sec jeweils eine Gruppe von 1024 Kanälen des Vielkanalanalysators verwendet, die etwa dem Energiebereich von 0 bis 6 MeV entsprachen. Die Halbwertszeit des ^{49}Ca wurde zu 8,8 min bestimmt (Abb. 8).

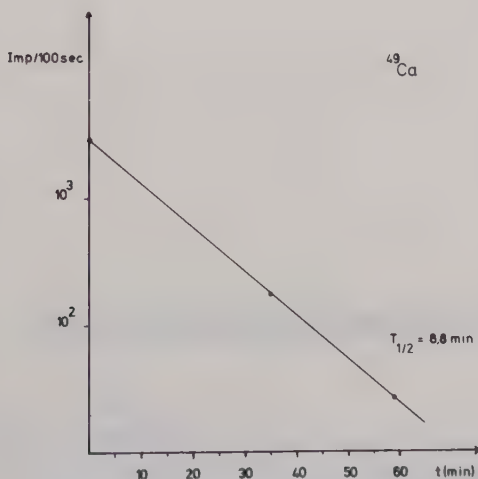


Abb. 8: Zerfallskurve des ^{49}Ca (3,08 MeV Gamma-Peak).

Radiobarium (^{139}Ba)

Die Dünnschichtchromatogramme wurden unmittelbar nach dem Ende des radiochemischen Trennungsganges gammaspektrometrisch mit einem Ge(Li)-Detektor gemessen. Die Meßzeit betrug einheitlich für alle Proben 200 sec und zur Aufnahme eines Spektrums wurde jeweils eine Gruppe von 1024 Kanälen des Vielkanalanalysators verwendet. Die Verstärkung war dabei so gewählt, daß diese 1024 Kanäle dem Gammaenergiebereich von 0 bis 1 MeV entsprachen.

Ein typisches Beispiel für ein aus der Analyse des Bariumkryptats stammendes Gammaskpektrum zeigt Abb. 9. Man sieht deutlich den 166 keV-Peak von ^{139}Ba in Kanal 136. Außerdem sind die aus der Unterlage (s.S. 16) herkommenden Peaks der Antimonaktivität bei 564 und 693 keV des Nuklids ^{122}Sb (Kanal 564 bzw. 693) und 603 keV des Nuklids ^{124}Sb (Kanal 603) zu erkennen.

Imp/ Kanal

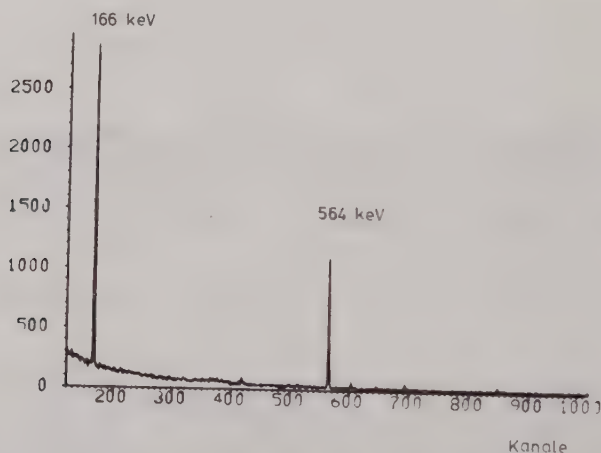


Abb. 9: Gammaskpektrum einer Probe des Bariumkryptats, aufgenommen 30 min nach der Szilard-Chalmers-Trennung.

Die Halbwertszeit des ^{139}Ba wurde zu 85 min bestimmt. In Abb. 10 ist die Zerfallskurve des ^{139}Ba dargestellt.

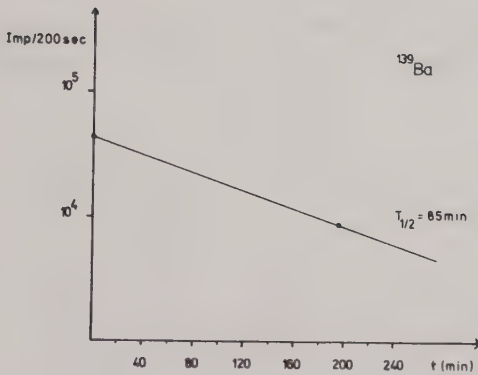


Abb. 10: Zerfallskurve des ^{139}Ba (166 keV Gamma-Peak).

Radiokobalt ($^{60\text{m}}\text{Co}$)

Analog den Gamma-Messungen des ^{139}Ba wurden die Messungen für das Nuklid $^{60\text{m}}\text{Co}$ und die Aufnahme der Spektren durchgeführt. Die Verstärkung wurde so gewählt, daß die 1024 Kanäle dem Energiebereich von 0 bis 0,5 MeV entsprachen. Im Gegensatz zu ^{139}Ba erfolgte eine Störung der Messung durch eine aus der Unterlage herkommende $^{122\text{m}}\text{Sb}$ -Aktivität. Diese Störung konnte umgangen werden, indem die Messungen 40 min nach Ende der Bestrahlung vorgenommen wurden. Die Halbwertszeit-Bestimmung des $^{60\text{m}}\text{Co}$ (s. Abb. 11) bewies die radiochemische Reinheit dieses Nuklids.

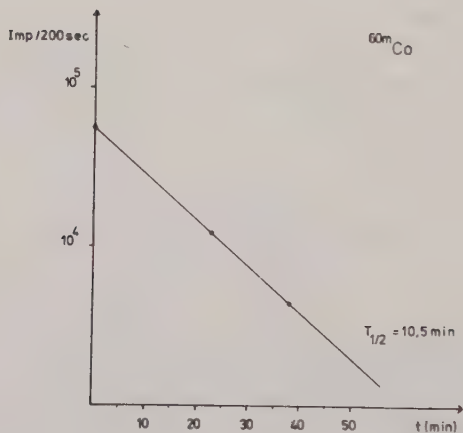


Abb. 11: Zerfallskurve des ^{60m}Co (58,6 keV Gamma-Peak).

3.2.3. Aktivierungsanalyse

Bestimmungen durch Aktivierungsanalyse beruhen auf folgendem Prinzip: Die zu untersuchende Probe wird einem Beschuß von Elementarteilchen, meistens thermischen Neutronen, ausgesetzt, die an Isotopen der zu bestimmenden Elemente Kernumwandlungen hervorrufen. Die so erzeugten Radionuklide lassen sich nach Ende der Bestrahlung durch Aktivitätsmessungen nachweisen. Die erzeugte Aktivität ist dann ein Maß für die Menge der für die Reaktion in Frage kommenden Kernart und, da in der Natur vorkommende Elemente praktisch konstante Isotopenzusammensetzung aufweisen, auch ein Maß für die Menge des Elements.

Ein Beispiel für die Anwendung der Aktivierungsanalyse zum qualitativen Nachweis eines Elements bietet die Bestrahlung

einer Plastikfolie die im Laufe der Untersuchungen notwendig wurde. Die Folien von Dünnschichtchromatogrammen gaben nach der Aktivierung störende Strahlung ab, die auf Antimon zurückgeführt werden konnte, das von der Herstellung her als Verunreinigung in Kunststoff enthalten ist.

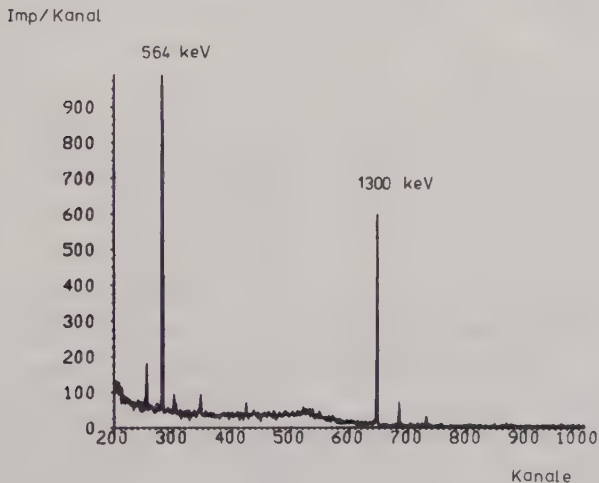


Abb. 12: Gammaspektrum einer neutronenaktivierten Dünnschicht-Plastikfolie mit Cellulose ohne Fluoreszenzindikator (Merck).

In Abb. 12 ist das mit einem Ge(Li)-Detektor gemessene Gamma-spektrum einer DC-Plastikfolie mit Cellulose ohne Fluoreszenzindikator (Merck) wiedergegeben. Verwendet wurden 1024 Kanäle des Vielkanalanalysators, die etwa dem Energiebereich von 0 bis 2 MeV entsprachen.

Die 564 keV- und 693 keV-Peaks des Nuklids ^{122}Sb in Kanal 281 bzw. 346 sind deutlich erkennbar. Der kleine Peak in Kanal 301

ist dem ^{124}Sb zuzuordnen. Der Peak in Kanal 647, der eine Energie von 1,30 MeV hat, ist vermutlich dem ^{59}Fe beizuordnen. In Kanal 684 ist der 1,37 MeV-Peak des ^{24}Na ersichtlich. Der Zerfall des Nuklids ^{122}Sb wurde durch Bestimmung der Halbwertszeit ($t_{1/2}=2,7\text{ d}$) mit Hilfe des 564 keV-Peaks nachgeprüft (Abb. 13). Die Aktivität des Nuklids ^{38}Cl war bereits abgeklungen, als das Spektrum aufgenommen wurde, deshalb sind die Peaks dieses Nuklids nicht sichtbar.



Abb. 13: Zerfallskurve des ^{122}Sb (564 keV Gamma-Peak).

Die Aktivierungsanalyse gestattete es auch, die Mengen des stabilen Elements in den Proben zu ermitteln, da die entstehenden Aktivitäten den Mengen proportional sind. Dabei wurde darauf verzichtet, mit Hilfe eines Standards die absolute Menge zu bestimmen. Zur Berechnung des Anreicherungs-faktors der Szilard-Chalmers-Trennung nach Gleichung (10) genügt bereits die Kenntnis des Verhältnisses m''/m' , wobei m'' die Menge des Elements im Target nach der Trennung und m' die Menge in der abgetrennten Probe ist. Bei Bestrahlung und Messung:

der etwa in einem Chromatogramm getrennt vorliegenden Mengen unter gleichen Bedingungen sind alle Proportionalitätskonstanten gleich und das Verhältnis der Aktivitäten bzw. der gemessenen Zählraten (Z_A) wird gleich dem Verhältnis der Mengen:

$$\frac{A''}{A'} = \frac{Z''_A}{Z'_A} = \frac{m''}{m'} \quad (19)$$

Noch vom Szilard-Chalmers-Prozeß herrührende Aktivität muß selbstverständlich abgeklungen sein oder subtrahiert werden.

Auch bei der Szilard-Chalmers-Trennung genügt es wie bereits erwähnt, das Verhältnis der absoluten Aktivitäten zu kennen, das bei Messung unter gleichen Bedingungen gleich dem Verhältnis der gemessenen Zählraten (Z_{Sz}) wird:

$$\frac{A''}{A'} = \frac{Z''_{Sz}}{Z'_{Sz}} \quad (20)$$

Der Anreicherungsfaktor läßt sich also im Prinzip ohne Anwendung chemisch-analytischer Methoden aus den nach zwei Bestrahlungen gemessenen Zählraten berechnen:

$$f = \frac{1 + \frac{Z''_A}{Z'_A}}{1 + \frac{Z''_{Sz}}{Z'_{Sz}}} \quad (10a)$$

3.2.4. Autoradiographie

Zur Bestimmung der Verteilung radioaktiver Nuklide in einer (mehr oder weniger) dünnen Schicht ist die Autoradiographie geeignet, da fotografische Emulsionen durch Alpha-, Beta- und Gamma-Strahlen geschwärzt werden. Die Methode ist durch zwei Faktoren bestimmt, durch ihre Auflösung und ihre Empfindlichkeit. Als Auflösung kann man die kleinste Entfernung zweier aktiver Punkte der Probe bezeichnen, die in der darüberliegenden Emulsion noch getrennt wahrnehmbare Schwärzungen liefern. Die Art der Strahlung beeinflußt die Auflösung in dem Sinne, daß

Teilchen kleinerer Energie eine bessere Auflösung bewirken, als solche größerer Energie. Die ersteren ionisieren am Anfang ihrer Bahn stärker und legen in der Emulsion einen kürzeren Weg (Reichweite) zurück. Das bedeutet, daß Alpha- und weiche Beta-Strahler besonders günstig sind. Als Empfindlichkeit kann man die kleinste Anzahl emittierter Teilchen bezeichnen, die zur Erzeugung einer deutlich über dem Schleier liegenden Schwärzung auf die Flächeneinheit der Emulsion auffallen müssen.

Auflösung und Empfindlichkeit hängen also ab von den geometrischen Beziehungen zwischen Probe und Emulsion. Diese sind bestimmt durch die Dicke der Probe, die das Radionuklid enthält, durch die Dicke der Emulsionsschicht und die Entfernung des Präparats von der Emulsion. Die Auflösung ist dann gut, wenn die Probe und die Emulsionsschicht möglichst dünn sind und die Entfernung zwischen beiden möglichst klein ist.

Nachdem sich im Laufe der Arbeit herausgestellt hatte, daß die Dünnschichtchromatographie erfolgreich zur Trennung der beim Szilard-Chalmers-Prozeß entstehenden radioaktiven Atome herangezogen werden kann, lag es nahe, die getrennten Aktivitäten durch Autoradiographie sichtbar zu machen. Die getrockneten Chromatogramme wurden jeweils mit einem Röntgenfilm leicht zusammengepreßt (Kontaktmethode)³⁹⁾ und im Dunkeln aufbewahrt. Nach der Expositionszeit, die z.B. 1 h für ^{139}Ba und 10 min für ^{60}Co betrug, wurden die Filme entwickelt. Als Filmmaterial wurden die Röntgenfilme der Firma Ilford (Industrial G) verwendet. Der Entwickler (Phenisol) und das Fixierbad (Hypam Rapid) derselben Firma dienten zur Fertigstellung der Filme. Die Kontaktabzüge der Autoradiogramme geben die Aktivitätsverteilungen wieder.

Es ergab sich, daß eine quantitative Auswertung der Autoradiogramme in Bezug auf die einzelnen Aktivitäten sehr schwierig war wegen der Verunreinigungen, besonders in den Kunststoff-Folien selbst, die als Träger für die Cellulose dienten und die beim Bestrahlen mitaktiviert wurden. Die Autoradiogramme erlauben daher nur eine qualitative Abschätzung der Aktivitäten.

Daß die meiste Aktivität nicht aus der Cellulose, sondern aus der Unterlage herrührt wurde festgestellt, indem ein Stück von DC-Plastikfolie mit Cellulose ohne Fluoreszenzindikator (Merck) 3 x 3 cm Größe, im Reaktor 20 min lang bestrahlt wurde. Nach der Bestrahlung wurde die Cellulose völlig abgezogen und sowohl die Folie als auch die Cellulose gammaspektrometrisch gemessen. Danach wurden beide auf demselben Film exponiert. Das Autoradiogramm (Abb. 14) läßt erkennen, daß die Aktivität in der Folie beträchtlich ist und die Aktivität in der Cellulose keine merkliche Schwärzung unter den Versuchsbedingungen verursacht hat. Durch die gammaspektrometrischen Messungen konnte jedoch festgestellt werden, daß geringe Aktivitäten der Nuklide ^{24}Na und ^{56}Mn entstanden waren, die Cellulose also Spuren der Elemente Natrium und Mangan enthielt. Es ist zu bemerken, daß die genannten Nuklide kurzlebiger als die von Antimon herrührenden sind und zum größten Teil vor der Exposition auf dem Film abgeklungen waren.

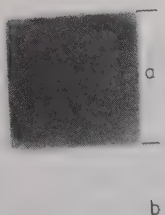


Abb.14: Autoradiogramme einer neutronen-
aktivierten DC-Plastikfolie und
der davon abgezogenen Cellulose
1,5 h nach Ende der Bestrahlung.
(a = Folie; b = Cellulose;
Expositionszeit: 3 h)

Die Autoradiographie erwies sich als bequemes Hilfsmittel, um sichtbar zu machen, welche Kunststoff-Folien als Unterlagen in kommerziellen Dünnschichtplatten ein Minimum an störenden

Verunreinigungen enthalten. Es wurden die in Abb. 15 genannten Plastikfolien im Reaktor aktiviert. Von den einzelnen Folien wurden je zwei Quadrate von 2 x 2 cm geschnitten und in der selben Position 10 min lang im Reaktor bestrahlt. Danach wurde von dem einen Quadrat eine Autoradiographie angefertigt und von dem anderen die Aktivität gemessen. Die Expositionszeit betrug 2,5 h.



Abb. 15: Autoradiogramme der durch Neutronenaktivierung untersuchten Plastikfolien (Bestrahlungszeit: 10 min; Expositionszeit: 2,5 h)

- 1 Polyäthylen (Vestolen-A, Chemische Werke Hüls)
- 2 Polypropylen (Vestolen-P, Chemische Werke Hüls)
- 3 Polycarbonat (Makrolon, Bayer)
- 4 Polyäthylenterephthalat (Suprathen, Hoechst)
- 5 Polyamid (Duretahn, Bayer)
- 6 Polygram Cel 300 für die DC-Chromatographie
Fertigfolien (Macherey-Nagel & Co.)
- 7 DC-Plastikfolien Cellulose ohne Fluoreszenzindikator (Merck)

Wie aus Abb. 15 zu ersehen ist, zeigten alle Plastikfolien eine Aktivität. Der Grad der Aktivierung ist qualitativ aus der Schwärzung der Autoradiogramme zu erkennen und nimmt in der Reihenfolge: $4 < 2 < 3 < 1 < 5 < 6 = 7$ zu. Durch γ spektrometrische Messung wurde festgestellt, daß die Aktivität von 6 und 7 überwiegend durch das Element Antimon, identifiziert durch die Isotope ^{122}Sb und ^{124}Sb ($t_{1/2} = 2,7$ d bzw. 60,2 d) entsteht. Auch die kurzlebigen Nuklide ^{24}Na ($t_{1/2} = 15$ h) und ^{38}Cl ($t_{1/2} = 37,3$ min) wurden nachgewiesen. Es ist zu bemerken, daß bei der Messung des ^{60}mCo ($t_{1/2} = 10,47$ min) das $^{122\text{m}}\text{Sb}$ stört, da die Gamma-Linien nahe beieinander liegen (58,6 keV und 61,6 keV).

Bei den anderen zum Vergleich besorgten Folien ohne Sorptionsmittel (1-5) wurden die Elemente Chlor, Natrium und Mangan als Verunreinigung gefunden. Sie wurden mit Hilfe der Isotope ^{38}Cl (1,642 MeV und 2,167 MeV; $t_{1/2} = 37,3$ min), ^{24}Na (1,369 MeV) und ^{56}Mn (0,847 MeV; $t_{1/2} = 2,58$ h) identifiziert.

3.3. Szilard-Chalmers-Trennungen

Wie schon erwähnt, sind einige denkbare analytische Trennmethode(n) aufgrund des chemischen Charakters der zu trennenden Isotope (Nichtflüchtigkeit der Verbindungen) von vornherein nicht erfolgversprechend. Sie wurden daher in Abschnitt 2.2.7. nicht diskutiert. Die in Betracht gezogenen Methoden sind in den folgenden Abschnitten behandelt. Adsorptions- und Extraktionsmethoden erwiesen sich als wenig erfolgversprechend und wurden zugunsten chromatographischer Verfahren, insbesondere der Dünnschichtchromatographie, aufgegeben. Die verwendeten Methoden werden am besten in der hier genannten Reihenfolge beschrieben, die sich von der rein schematischen in Abschnitt 2.2.7. unterscheidet.

3.3.1. Adsorption

Aktivkohle, Cellulose und gepulvertes Natriumfluorid wurden als Adsorptionsmittel für die beim Szilard-Chalmers-Prozeß entstandenen radioaktiven Ionen eingesetzt. Sofern das Adsorptionsmittel schon vor der Bestrahlung innig gemischt zugegen war, kann es im Prinzip auch Rückstoßatome enthalten, die schon vor Verlust ihrer hohen kinetischen Energie in das Material hineingeschlossen wurden. Aufgrund der relativ hohen Teilchengröße der verwendeten Verbindungen läßt sich abschätzen, daß der "Catcher"-Effekt nur eine geringe Rolle spielen kann, die meisten Rückstoßatome also adsorbiert und nicht absorbiert sind.

Das Natriumfluorid wurde als Adsorptionsmittel angewandt, da nach der Fajans-Panethschen Regel radioaktive Kationen, wie hier z.B. Ca^{2+} und Ba^{2+} , umso stärker adsorbiert werden, je geringer die Löslichkeit der Verbindung ist, die sie mit dem Anion (im vorliegenden Fall F^-) des Adsorbens bilden.

a) Calciumverbindung des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons

Nach Löslichkeitsvorversuchen mit diesem Target kam nur das Dimethylformamid als Lösungsmittel in Frage. Als Trennmethode für die Rückstoßatome wurde hier die Adsorption an Aktivkohle angewandt.

Die bestrahlte Calciumverbindung (0,6 g) wurde in Dimethylformamid in einem 100 ml Meßkolben gelöst und die Aktivität eines Aliquots (5 ml) im Reagenzglas im Bohrlochkristall gemessen. Die gesamte Lösung wurde dann mit 60 mg Aktivkohle behandelt. Nach dem Abfiltrieren über einer Hahn'schen Nutsche wurde die Aktivkohle und 5 ml des Filtrats auf ^{47}Ca -Aktivität untersucht.

b) Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)

Ein Aliquot (20 ml) einer Lösung von 0,56 g bestrahltem Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) in 350 ml Methylenchlorid wurde mit einem Ge(Li)-Detektor gemessen. Nach dem Behandeln der gesamten Lösung mit 0,14 g Aktivkohle und Abfiltrieren über einer Hahn'schen Nutsche, wurde die ^{47}Ca -Aktivität in der Aktivkohle gemessen.

- c) Der Versuch wurde wiederholt, indem Chinolin anstatt Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet wurde.
- d) Eine Mischung von 109 mg (0,125 mmol) Calciumkryptatpikrat und 100 mg Cellulose wurde bestrahlt. Die bestrahlte Mischung wurde dann mit 100 ml Chloroform versetzt und die Lösung mit einer Hahn'schen Nutsche durch ein Membranfilter, das gegen organische Lösungsmittel beständig ist, abfiltriert. Die Cellulose wurde dann dreimal hintereinander mit je 10 ml Methanol gewaschen. Die Aktivität des ^{49}Ca wurde anschließend in der Cellulose und im Filtrat gemessen.
- e) Der Versuch d) wurde wiederholt und die Chloroform-Lösung durch ein Membranfilter mit 1 g Natriumfluorid, das eine etwa 1 mm dünne Schicht darauf bildete, in einer Hahn'schen Nutsche abfiltriert. Nach dem Waschen mit Methanol wurde die ^{49}Ca -Aktivität im Filtrat und im Gemisch aus Cellulose und Natriumfluorid gemessen.
- Das Adsorbens-Gemisch wurde mit 0,4 n Salzsäure gewaschen. In dieser Lösung wurde die Menge stabilen Calciums mit einem Beckman-Atomabsorptions-Spektrophotometer bestimmt.
- f) Bariumkryptatnitrat
- Eine Mischung von Bariumkryptatnitrat (38,3 mg; 0,06 mmol) und 40 mg Cellulose wurde bestrahlt. Dann wurde sie mit 20 ml Chloroform versetzt und die Lösung durch ein Membranfilter, belegt mit 1 g Natriumfluorid, durch eine Hahn'sche Nutsche abfiltriert. Die Gamma-Aktivität des ^{139}Ba wurde im Adsorbens-Gemisch und im Filtrat gemessen.
- Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungsfaktoren bei Szilard-Chalmers-Trennungen mittels Adsorption (GBHA = Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil), KT = Krvptat, DBPH = Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazon)

Versuch	Targetverbindung	Gemessenes Nuklid	Z_{Sz} (Imp/1000 sec)	α (%)	m' (μg)	f
a)	CaDBPH	^{47}Ca	25	$1,9 \pm 0,4$		
b)	CaGBHA	^{47}Ca	15	$2,5 \pm 0,7$		
c)	CaGBHA	^{47}Ca	35	$9,3 \pm 1,6$		
d)	[CaKT] ($C_6H_2N_3O_7$) ₂	^{49}Ca	604	$4,3 \pm 0,3$	$27,0 \pm 5,4$	$7,9 \pm 1,7$
e)	" "	^{49}Ca	86	$5,8 \pm 0,7$	$25,0 \pm 5,0$	$11,6 \pm 2,7$
f)	[BaKT] (NO_3) ₂	^{139}Ba	631114	$25,3 \pm 0,04$		

3.3.2. Extraktion

Eine Extraktion radioaktiver Rückstoßatome in eine flüssige Phase kann im Prinzip nicht nur aus einer zweiten nicht-mischbaren flüssigen Phase erfolgen, sondern auch aus einer festen Phase. Allerdings ist die letztere Methode nur dann erfolgversprechend, wenn die feste bestrahlte Verbindung sehr fein verteilt und porös ist. Nur so kann ein genügend hoher Anteil der radioaktiven Atome durch den Rückstoß an die Oberfläche der Teilchen oder in Zwischenräume der Substanz gelangen, wo sie durch das Lösungsmittel erreichbar sind.

Bei der Verwendung von zwei begrenzt mischbaren flüssigen Phasen können die radioaktiven Atome durch Konvektion und Diffusion leicht an die Grenzschicht gelangen und durch sie in das zweite Lösungsmittel eintreten. Ungünstig ist andererseits, daß in Lösung der Austausch der radioaktiven Isotope mit den stabilen der Targetsubstanz beschleunigt wird und ferner die Targetverbindung wegen teilweiser Mischbarkeit der Lösungsmittel mehr oder weniger mit extrahiert wird. Beides führt zu einer Verschlechterung des Anreicherungsfaktors.

Ein Schüttelapparat "Super Mixer"*) und eine Schüttelmaschine wurden bei den Extraktionen angewandt.

a) Calciumchloranilat

Bestrahltes Calciumchloranilat (1,8 g) wurde dreimal zwei min lang mit je 20 ml einer wäßrigen 0,001 m Lösung von Äthylen-diamin-tetraessigsäure di-Natriumsalz geschüttelt. Die Wirksamkeit konnte durch Verwendung eines Vibrationsmischers wesentlich erhöht werden und eine Schütteldauer von 2 min reichte aus, um den größten Teil der Aktivität im ersten Extrakt zu konzentrieren. Nach anschließendem Zentrifugieren wurden die Calciumaktivitäten der Extrakte gemessen.

*) Lab-Line Instruments, Inc., USA

Tabelle 4: Radiochemische Ausbeuten bei der Szilard-Chalmers-Trennung an Calciumchloranilat mittels Extraktion
(Impulsrate in Imp/1000 sec)

Anzahl der Extraktionen	Impulsrate im Target	Impulsrate in den einzelnen Extrakten	Gesamtimpulsrate	Gesamtausbeute nach den einzelnen Extraktionen
				α (%)
	13194			
1		549	549	4,2
2		155	704	5,4
3		107	811	6,2

b) Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)

Die Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln⁴⁰⁾ gestattete die Verwendung eines begrenzt mischbaren Lösungsmittelpaares bei der Extraktion. Nachdem bemerkt wurde, daß die Targetverbindung merklich in die wäßrige Phase übergeht, wurde versucht, diesen Anteil durch Aussalzen mit Natriumchlorid zu vermindern.

Der bestrahlte Komplex (78,5 mg) wurde in 50 ml 1-Dodecanol gelöst und mit 50 ml einer gesättigten Natriumchlorid Lösung extrahiert. Die Lösung enthielt zur Vermeidung der Adsorption an Glaswänden⁴¹⁾ 0,5 mg Ca^{2+} /ml als Träger.

Nach dem Zusammengeben und Durchschütteln (3 min) in einem Scheidetrichter mit einer Schüttelmaschine wurden die zwei Phasen getrennt und die Aktivität gemessen.

Es wurde eine zweite Versuchsreihe mit 50 ml einer Mischung von 1-Octanol und 2-Octanol (im Verhältnis 1:4) als organisches Lösungsmittel durchgeführt. Der bestrahlte Komplex (78,5 mg) wurde in dieser Mischung gelöst und mit 50 ml einer wäßrigen gesättigten

Natriumchlorid Lösung mit oder ohne Träger extrahiert. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Bei der Mittelwertbildung sind die mit einem ^{*)} versehenen Werte nicht berücksichtigt worden, da sie von den anderen Meßergebnissen erheblich abweichen. Diese höheren Werte sind wahrscheinlich auf einen nicht sofort bemerkten Fehler an der Uhr des für die Messung benutzten Vielkanalanalysators zurückzuführen. Die Fehlerberechnung der Ausbeute erfolgte mit Standardmethoden unter Berücksichtigung der statistischen Fehler der Einzelmessungen (s. Anhang 2).

c) In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine Mischung des Komplexes (78,5 mg) mit Stearylalkohol (1-Octadecanol, 0,135 g) als "Catcher" bestrahlt und wie in vorhergehenden Versuchen verfahren.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus den erhaltenen Meßergebnissen, radiochemische Ausbeute α (%) und Gehalt an stabilem Calcium m' (mg) (s. Tab. 5) bei einer Ausgangsmenge von 10 mg Calcium im Target, wurde der Anreicherungsfaktor für die ersten 9 Versuche ohne Träger nach Gleichung (9) berechnet:

$$f = \frac{22,1 \times 10}{100 \times 0,68} = 3,3$$

Eine Steigerung dieses Wertes könnte erzielt werden, indem man versucht, den Gehalt an stabilem Calcium in der wäßrigen Phase weiter herabzusetzen. In diesem Sinne wurde zunächst der Zersetzungsgrad des Komplexes im Wasser unter denselben Trennungsbedingungen untersucht:

Eine Lösung von 78,5 mg inaktivem Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) in 50 ml einer Mischung 1-Octanol und 2-Octanol (1:4) wurde mit 50 ml einer wäßrigen gesättigten Natriumchlorid Lösung 3 min geschüttelt. Die beiden Phasen wurden abgetrennt und die organische Phase dreimal hintereinander mit je 50 ml der gesättigten NaCl-Lösung extrahiert. Die Schüttelzeit und der Zeitraum zwischen einer Extraktion und den folgenden wurden konstant gehalten.

Tabelle 5: Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungsfaktoren von ^{49}Ca bei der Szilard-Chalmers-Trennung an Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) mittels Extraktion

organische Lösungsmittel	Träger (mg Ca^{2+})	α (%)	m' (mg)	f
1-Dodecanol	25	1,2 1,3		
1+2-Octanol(1:4)	ohne	20,7 $\pm$ 0,4 21,8 $\pm$ 0,4 24,8 $\pm$ 0,2 21,4 $\pm$ 0,2 23,6 $\pm$ 0,4 26,7 $\pm$ 0,4 20,6 $\pm$ 0,3 21,3 $\pm$ 0,1 18,8 $\pm$ 0,3 34,5 $\pm$ 0,3*	0,67 $\pm$ 0,03 0,89 $\pm$ 0,04 0,76 $\pm$ 0,04 0,67 $\pm$ 0,03 0,66 $\pm$ 0,03 0,58 $\pm$ 0,03 0,66 $\pm$ 0,03 0,63 $\pm$ 0,03 0,77 $\pm$ 0,04 0,79 $\pm$ 0,04	3,1 $\pm$ 0,2 2,4 $\pm$ 0,1 3,3 $\pm$ 0,2 3,2 $\pm$ 0,2 3,6 $\pm$ 0,2 4,6 $\pm$ 0,3 3,1 $\pm$ 0,2 3,4 $\pm$ 0,2 2,4 $\pm$ 0,1 4,4 $\pm$ 0,2
gewichteter Mittelwert		22,1 $\pm$ 0,7	0,68 $\pm$ 0,03	3,3 $\pm$ 0,2
1+2-Octanol(1:4)	0,1	22,3 $\pm$ 0,2 21,2 $\pm$ 0,2		
gewichteter Mittelwert		21,7 $\pm$ 0,5		
1+2-Octanol(1:4)	1,0	27,9 $\pm$ 0,2 26,8 $\pm$ 0,3 20,1 $\pm$ 0,3 23,8 $\pm$ 0,4 23,4 $\pm$ 0,1 33,0 $\pm$ 0,3*	0,51 $\pm$ 0,03 0,66 $\pm$ 0,03 0,57 $\pm$ 0,03 0,40 $\pm$ 0,02 0,52 $\pm$ 0,03	5,5 $\pm$ 0,3 4,1 $\pm$ 0,2 3,5 $\pm$ 0,2 6,0 $\pm$ 0,3 4,5 $\pm$ 0,3
gewichteter Mittelwert		24,1 $\pm$ 1,2	0,5 $\pm$ 0,05	4,8 $\pm$ 0,6
1+2-Octanol(1:4)	10,0	26,0 $\pm$ 0,5 32,7 $\pm$ 0,4 26,9 $\pm$ 0,4		
gewichteter Mittelwert		29,0 $\pm$ 2,1		

* = nicht benutzt zur Mittelwertbildung

Tabelle 6: Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungs-faktoren von ^{49}Ca bei der Szilard-Chalmers-Trennung an Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) mit Stearylalkohol als Catcher mittels Extraktion

organische Lösungsmittel	Träger ⁺⁺ (mg Ca)	α (%)	m' (mg)	f
1-Dodecanol	25	1,6		
1 + 2-Octanol(1:4)	ohne	15,0 $\pm$ 0,2 [*] 16,0 $\pm$ 0,2 [*] 34,2 $\pm$ 0,7 20,6 $\pm$ 0,2	0,61 $\pm$ 0,03 0,78 $\pm$ 0,04	2,5 $\pm$ 0,1 2,1 $\pm$ 0,1
gewichteter Mittelwert		18,1 $\pm$ 2,0	0,67 $\pm$ 0,08	2,3 $\pm$ 0,3
1 + 2-Octanol(1:4)	1,0	23,8 $\pm$ 0,3 24,6 $\pm$ 0,3	0,49 $\pm$ 0,02 0,64 $\pm$ 0,03	4,9 $\pm$ 0,2 3,8 $\pm$ 0,2
gewichteter Mittelwert		24,2 $\pm$ 0,4	0,55 $\pm$ 0,07	4,4 $\pm$ 0,6
1 + 2-Octanol(1:4)	25	27,2 $\pm$ 0,2 33,1 $\pm$ 0,2		
gewichteter Mittelwert		29,1 $\pm$ 2,7		

* = benutzt zur Berechnung des Faktors f

Die mit Murexid spektrophotometrischen Calciumbestimmungen ergaben:

	µg Ca/0,5 ml (Mittelwert von zwei Bestimmungen)
1. Extraktion	8,3
2. "	5,4
3. "	6,1
4. "	5,6

Der hohe Wert des 1. Extrakts zeigt, daß ein Teil ungebundenes Calcium noch vorhanden ist. Die Werte der drei restlichen Extraktionen zeigen, daß im Mittel 0,57 mg Calcium in die wäßrige Phase übergegangen sind. Das bedeutet, daß man bei einer radiochemischen Ausbeute von 22,1% den Anreicherungs-faktor von 3,9 auch durch Aussalzen mit NaCl nicht mehr verbessern kann.

$$f = \frac{22,1 \times 10}{100 \times 0,57} = 3,9$$

3.3.3. Chromatographie

Die unbefriedigenden Ergebnisse, die die Anwendung von Adsorbentien nach der Batchmethode (3.3.1.) erbracht hatte, legten es nahe, chromatographische Verfahren heranzuziehen. Bei genügend verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit von Target-Verbindung und radioaktiven Ionen sollte eine Trennung auf dem Adsorbens, sei es in der Säule, dem papierchromatographischen Streifen oder der Dünnschichtplatte eintreten. Die beiden Fraktionen brauchen dann nur durch einen Schnitt getrennt zu werden, um einzeln gemessen zu werden. Ihre Aktivitätsverhältnisse können aber durch "scanning" bestimmt werden. Sofern Beta-Strahler zur Anwendung gelangen, ist die Papier- und Dünnschichtchromatographie besonders günstig, da die für die Messung optimalen (relativ) dünnen Schichten von vornherein gegeben sind.

Auch die Lokalisierung der radioaktiven Fraktionen durch Autoradiographie wird erleichtert. Aus den letztgenannten Gründen wurde die Säulenchromatographie, von einem Versuch abgesehen, nicht angewandt. Es wird zweckmäßigerweise auf sie zurückgegriffen, wenn die günstigsten Trennbedingungen mit Hilfe der beiden anderen Methoden, nämlich die Papier- und Dünnschichtchromatographie, bestimmt sind, da sie den Durchsatz von größeren Targetsubstanzmengen gestattet.

3.3.3.1. Säulenchromatographie

Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)

Der Komplex ist schwer löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Eigene Löslichkeitsversuche wurden durchgeführt. Es kamen nur Methylenchlorid, N,N-Dimethylformamid (DMF), Pyridin oder Chinolin als Lösungsmittel in Frage. Um eine Methode zur Aufarbeitung der bestrahlten Proben zu ermitteln, wurden folgende Vorversuche mit dem unbestrahlten Komplex angestellt:

Der Komplex wurde im DMF gelöst und auf eine Säule mit Kieselgel gegeben. Zuerst wurde mit DMF eluiert und dann mit einer Mischung DMF und 10% dest. Wasser. Die Hauptmenge des Komplexes wurde in den ersten Eluaten abgetrennt und der Rest zersetzte sich in der Säule.

Versuch analog aber mit Chinolin als Lösungsmittel. Nach dem Eluieren mit Chinolin und einer Mischung von Chinolin-DMF trat eine Zersetzung ein.

Wenn man den Ionenaustauscher Dowex 50 W x 8 statt Kieselgel benutzte, trat die Zersetzung des Komplexes schneller ein.

3.3.3.2. Papierchromatographie

Wie bereits betont (2.2.8.), muß die Targetverbindung in möglichst reinem Zustand zur Bestrahlung gebracht werden. Der Anreicherungsfaktor wird sonst beträchtlich erniedrigt durch stabile Isotope in der gleichen chemischen Form wie der der radioaktiven nach der Szilard-Chalmers-Trennung. Es liegt also nahe chemische Zersetzungsprodukte, etwa stabile Ionen, von der komplexen Targetverbindung durch eine Vortrennung nach der gleichen Methode zu entfernen, wie sie nach dem Szilard-Chalmers-Prozeß angewandt wird.

Eine Wiedergewinnung der Verbindung aus dem Papierchromatogramm kann erneute Zersetzung bedeuten. Vorzuziehen wäre die Entfernung der Verunreinigung durch Abschneiden des entsprechenden Teils des Papiers, Bestrahlung der gereinigten Verbindung auf dem Papier und erneute Trennung auf dem gleichen Papier nach dem Szilard-Chalmers-Prozeß. Auch eine Bestimmung des Mengenverhältnisses der stabilen Atome in den Fraktionen durch Aktivierungsanalyse der Papierstreifen ist möglich. Dabei ist mit Störungen durch Verunreinigungen im Papier zu rechnen. In den weiteren Versuchen wurde daher die Papierchromatographie nicht nur hinsichtlich ihrer Trennwirkung, sondern auch der Untergrundaktivität bei der Neutronenaktivierung untersucht. Folgende Chromatographie-Papiere wurden verwendet: Whatman Nr.1 und Nr.50, Schleicher & Schüll 2043 b mgl.

a) Bariumkryptatnitrat

Das Kryptat (1 mg) wurde auf einem 5 x 30 cm Streifen von Chromatographie-Papier Whatman Nr.1 strichförmig aufgetragen und in einer gesättigten Glaskammer mit Methanol entwickelt. Die Wanderstrecke des Fließmittels betrug 10 cm und die Laufzeit war 30 min. Ein analoger Versuch wurde angestellt unter Verwendung von Schleicher & Schüll-Papier anstatt von Whatman Nr.1. Sonst waren die Versuchsbedingungen gleich.

Ergebnis: Wie aus der Abb.16 ersichtlich ist, wurde bei der Bariumverbindung keine gute Trennung weder mit dem Whatman Nr.1-Papier noch mit dem Schleicher & Schüll-Papier erreicht. Die Schwanzbildung ist sehr stark und eine große Ausdehnung der Substanzflecken wird beobachtet. Eine Auswertung dieser Versuche wurde sehr erschwert, da eine klare Abgrenzung der verschiedenen Substanzen nicht möglich war.

b) Kobalt(III)-acetylacetonat

Der Komplex (1 mg) wurde analog dem Versuch a) untersucht. Hier wurde Benzol als Fließmittel verwendet und außerdem das Whatman Nr.50-Papier auch angewandt. Die Wanderstrecke betrug 10 cm und die Laufzeit war 25 min.

Ergebnis: Bei Co(III)-Acetylacetonat konnte im Vergleich zum Bariumkryptat im allgemeinen eine bessere Trennung erreicht werden. Bei Whatman Nr.1-Papier war die Trennung nicht gut und eine Schwanzbildung wurde ebenfalls beobachtet. Bei Schleicher & Schüll-Papier war die Trennung gut; aber es entstand dabei eine sichtliche Schwanzbildung. Bei Whatman Nr.50-Papier war die Trennung etwas besser im Verhältnis zu Whatman Nr.1-Papier. Die Schwanzbildung war noch stärker ausgeprägt. Wie erwähnt, wurden die Papiere im Reaktor mitaktiviert. Die Untergrundaktivitäten waren wie folgt: Schleicher & Schüll > Whatman Nr.1 > Whatman Nr.50.

Bariumkryptatnitrat

Whatman Nr.1-Papier Schleicher & Schüll-
Papier

Kobalt(III)-acetvlacetonat

Whatman Nr.1-Papier Schleicher & Schüll-
Papier

Whatman Nr.50-
Papier

Abb. 16: Autoradiogramme einiger bei den Szilard-Chalmers-Trennungen am Bariumkryptatnitrat
und am Kobalt(III)-acetvlacetonat erhaltenen Papierchromatogramme

3.3.3.3. Dünnschichtchromatographie

Die Papierchromatographie ergab keine befriedigende Trennung der radioaktiven Rückstoßatome von der Targetverbindung. Es mußte untersucht werden, ob die Dünnschichtchromatographie bessere Trennung und außerdem die bereits genannten Vorteile bot, wie z.B. die Vereinfachung des Arbeitsganges bei der Vorbereitung und Aufarbeitung des Targets. In Vorversuchen wurden selbstbeschichtete Kieselgel- und Aluminiumoxyd-Dünnschichtplatten angewandt.

Bariumkryptatnitrat

Die Verbindung (10 µg) wurde auf einer 5 x 20 cm Kieselgel bzw. Aluminiumoxydglasplatte (0,1 mm Schichtdicke) punktförmig aufgetragen. Die Platte wurde aufsteigend bei Zimmertemperatur in einer gesättigten Glaskammer mit Chloroform als Fließmittel entwickelt. Der Versuch wurde wiederholt, indem eine Mischung von Benzol-Methanol (90 + 10 bzw. 75 + 25) und nur Methanol als Fließmittel angewandt wurde. Die Wanderstrecke des Fließmittels betrug 10 cm in jedem Versuch.

Auf derselben Platte wurde immer auch Bariumnitrat aufgetragen zum Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeit von Targetverbindung und Bariumionen.

Ergebnis: Das Bariumnitrat blieb stets am Start zurück. Das Bariumkryptat wurde von dem anorganischen Sorptionsmittel so stark adsorbiert, daß eine Wanderung des Komplexes selbst mit polaren Fließmitteln ungenügend war, um eine Trennung von den Bariumionen zu erzielen. Die Laufzeit war zu lang, sie betrug 1 h bei Kieselgel und 1,5 h bei Aluminiumoxyd.

Die beiden genannten Sorptionsmittel wurden für die weiteren Versuche auch deshalb verworfen, weil sie weitere Nachteile aufweisen, nämlich starke Aktivierung des Siliciums bzw. des Aluminiums und der möglicherweise darin enthaltenen Verunreinigungen.

Bariumkryptatnitrat

Die vorstehenden Versuche wurden analog wiederholt, nur daß eine Dünnschichtcellulose-Alufolie verwendet wurde. Außer den erwähnten Fließmitteln wurden auch Cyclohexan, Benzol, Mischungen von Cyclohexan-Äther (50 + 50), Benzol-Methanol (90 + 10 bzw. 75 + 25), Aceton und Methanol verwendet. Die Identifizierung konnte mit einer UV-Lampe bei 366 nm vorgenommen werden. Auch mit Joddämpfen konnte das Kryptat durch die entstehende gelbe Färbung und die Bariumionen mit einer wäßrigen Lösung von Natriumrhodizonat als rosa farbiges Derivat erkannt werden.

Ergebnis: In Cellulose, die fast ausschließlich bei Trennungen von hydrophilen Substanzen Anwendung findet, wanderte der Komplex mit Methanol als Fließmittel bis zu einem halben Zentimeter vor der Fließmittel-Front und die Bariumionen blieben zurück bis auf ein paar Zentimeter vom Startpunkt. Damit war die Verwendung von Cellulose-Dünnschichtplatten gegeben.

Wegen der besseren Reproduzierbarkeit wurde die Heranziehung käuflicher Platten angestrebt und es war die Wahl der geeigneten Unterlage für die Cellulose zu treffen. Als Unterlagen konnten Glasplatten und Aluminiumfolien wegen ihrer Aktivierung nicht verwendet werden. Dagegen erschienen Plastikfolien als geeignetes Material. Jedoch mußte nach der Bestrahlung der benutzten Dünnschicht-Plastikfolien mit Cellulose (ohne Fluoreszenzindikator) im Reaktor festgestellt werden, daß die Folien eine beträchtliche Aktivität aufwiesen. Diese wird offenbar durch Aktivierung von Spuren der Elemente, die bei der Herstellung der Folien als Katalysatoren benutzt werden, verursacht. Sie erwies sich in der Folge bei der Messung der Aktivitäten und beim Autoradiographieren wegen des mehr oder weniger vorhandenen Untergrundes als eine sehr unerwünschte Erscheinung.

Es wurde versucht das Problem zu umgehen, indem die entwickelten Chromatogramme vor der Messung der Aktivität und vor dem Autoradiographieren, nach vorheriger Fixierung der Schicht mit Neatan (einer Kunststoffsuspension) mit Hilfe einer transparenten Klebefolie abgezogen wurden. Das Abziehen gelang nur unvollständig und unter Schwierigkeiten, so daß keine Lösung des Problems mit dieser Methode erzielt wurde.

Eine andere Möglichkeit war die Auffindung und Verwendung einer Folie, die nach der Neutronenbestrahlung nur eine minimale Aktivität zeigt. Deshalb wurden Untersuchungen verschiedener Plastikfolien durch Neutronenaktivierung durchgeführt (3.2.3.), um die beste Folie für selbstherzustellende Dünnschichtplatten zu ermitteln. Unter den käuflich erhältlichen Folien wurde jedoch keine unbedingt brauchbare gefunden und die Versuche wurden mit käuflichen Cellulose-Fertigplatten auf Kunststoffunterlage unternommen.

Bariumkryptatnitrat

Um den Komplex zu reinigen, vor allem von nicht komplexebundenen Metallionen zu befreien, wurde er zuerst chromatographisch wie folgt behandelt: 1 mg Bariumkryptatnitrat wurde in 20 µl Chloroform gelöst und auf einer 10 x 20 cm Dünnschicht-Plastikfolie mit Cellulose (0,1 mm Schichtdicke) strichförmig aufgetragen. Die Platte wurde dann aufsteigend bei Zimmertemperatur in einer Glaskammer mit Methanol chromatographiert. Die Laufzeit war 40 min und die Wanderstrecke des Fließmittels 10 cm.

Nach dem Trocknen des Chromatogramms wurde die Platte ca. 1 cm unterhalb des gewanderten Komplexes (der als heller Fleck mit einer UV-Lampe bei 366 nm sichtbar war) abgeschnitten und ein Streifen von 9,8 cm Gesamtlänge und 3,5 cm Breite erhalten.

Die Streifen wurden in Polyäthylen eingeschweißt und im FRM Reaktor in München mit thermischen Neutronen bei einem Neutronenfluß von $1,4 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 10 min lang bestrahlt. Zur Abtrennung der Rückstoßatome wurden die neutronenbestrahlten Streifen nochmals aufsteigend bei Zimmertemperatur in einer Glaskammer mit Methanol chromatographiert. Die Laufzeit war 25 min und die Laufstrecke 8,5 cm. Das erhaltene Chromatogramm wurde im Licht einer langwelligen UV-Lampe (366 nm) betrachtet, wobei der gewanderte Komplex im oberen Teil als heller Fleck und die nicht gewanderten getrennten Rückstoßionen als dunkler Fleck im unteren Teil zu erkennen waren.

Das Chromatogramm wurde dann in drei Teile zerlegt, um bei der nachfolgenden Messung und Aktivierung ähnliche geometrische Verhältnisse zu bekommen. In jedem Teil wurde die Aktivität des ^{139}Ba gammaspektrometrisch gemessen. Nach der Messung wurde von diesen Teilen gleichzeitig ein Autoradiogramm (3.2.4.) angefertigt.

Um den Anreicherungsfaktor berechnen zu können, wurden die drei Teile nach dem Abklingen 10 min lang nebeneinander mit thermischen Neutronen im Reaktor bestrahlt. Dadurch kann das Verhältnis der Menge des Elements Barium im Target zu der Menge in der abgetrennten Probe bestimmt werden, da das Verhältnis der erhaltenen Aktivitäten gleich dem Verhältnis m/m' der vorhandenen Elementmengen ist (3.2.3.). Anschließend wurde erneut ein Autoradiogramm angefertigt und von jedem der Chromatogrammenteile ein Gammasktrum aufgenommen.

Ergebnis: Aus 6 Versuchen ergab sich eine durchschnittliche Ausbeute von 57,4% und ein durchschnittlicher Anreicherungsfaktor von 8 (Tabelle 7).

Kobalt(III)-acetylacetonat

Um das eben beschriebene Verfahren mit einem Element, das gute Trennfaktoren versprach, zu prüfen, wurde das Kobalt(III)-acetylacetonat untersucht. Um den Komplex zu reinigen, vor allem von nicht komplexgebundenen Metallionen zu befreien, wurde er zuerst chromatographisch wie folgt behandelt: 1,2 mg Kobalt(III)-acetylacetonat wurden in 40 μl Chloroform gelöst und auf einer 10 x 20 cm Dünnschicht-Plastikfolie mit Cellulose (0,1 mm Schichtdicke) strichförmig aufgetragen. Die Platte wurde dann **aufsteigend** bei Zimmertemperatur in einer Glaskammer mit Benzol als Fließmittel entwickelt. Der Komplex wanderte bis unterhalb der Fließmittel-Front, während die Kobaltionen am Start zurückblieben. Es wurde keine UV-Lampe zur Sichtbarmachung des Kobalt(III)-acetylacetonats benötigt, da dieser Komplex leicht durch seine grüne Eigenfarbe zu erkennen ist. Die Laufzeit war 25 min und die Wanderstrecke 8 cm.

Nach dem Trocknen des Chromatogramms wurde die Platte ca. 1 cm unterhalb des fast mit der Front gewanderten Komplexes abgeschnitten und ein 9,8 cm langer und 3,5 cm breiter Streifen erhalten.

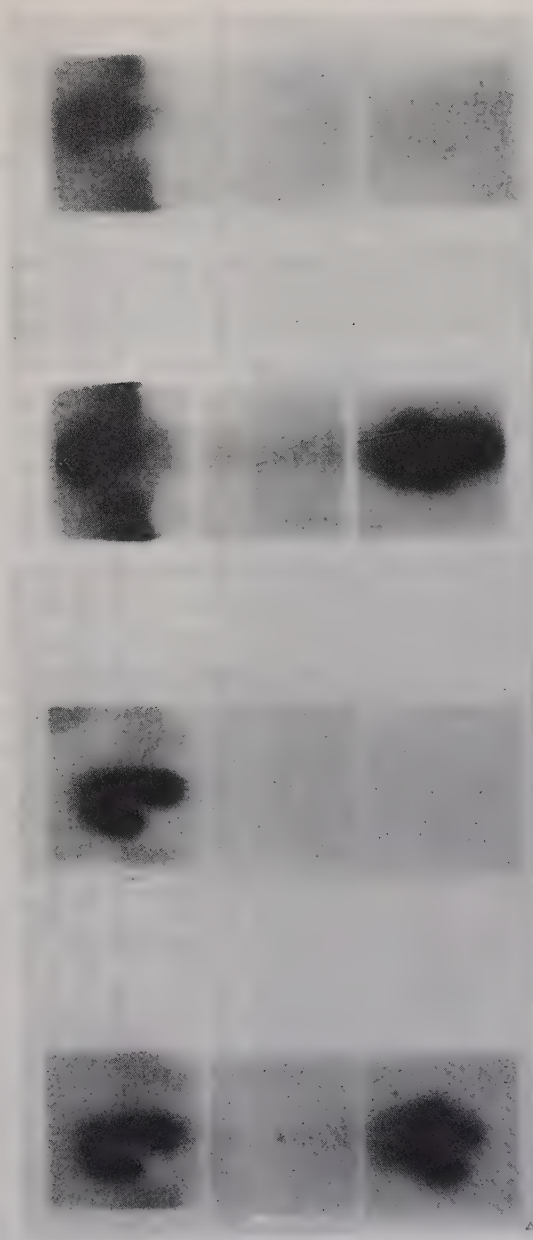
Die hergestellten Streifen wurden in Polyäthylen eingeschweißt und 10 min lang im FRM Reaktor in München mit thermischen Neutronen bestrahlt.

Die neutronenbestrahlten Streifen wurden nochmals aufsteigend mit Benzol chromatographiert. Die Laufzeit war 25 min und die Laufstrecke 8 cm. Das erhaltene Chromatogramm wurde behandelt wie bereits bei Bariumkryptatnitrat beschrieben. Gemessen wurde die Aktivität des $^{60\text{m}}\text{Co}$ und zwar gammaspektrometrisch.

Ergebnis: Aus 3 Versuchen ergab sich eine durchschnittliche Ausbeute von 93,8% und ein durchschnittlicher Anreicherungs-faktor von 82 (Tabelle 7).

Tabelle 7: Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungs-faktoren bei der Szilard-Chalmers-Trennung mittels Dünnschichtchromatographie (Z in Imp/200 sec)

Targetverbindung	Versuchs- nummer	Z_{Sz}''	Z_{Sz}'	Z_A''	Z_A'	α (%)	f
Bariumkryptatnitrat	1	10319	30136	47114	3601	$74,5 \pm 0,6$	$10,5 \pm 0,2$
"	2	26901	33846	81727	6833	$55,7 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,1$
"	3	17402	18048	54543	5715	$50,9 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,1$
"	4	27028	29369	84715	9301	$52,1 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,3$
"	5	40992	63466	212193	10429	$60,8 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,2$
"	6	56878	58256	157938	13516	$50,6 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,1$
Kobalt(III)-acetyl- acetonat	1	10679	154027	291400	3472	$93,5 \pm 0,3$	$79,4 \pm 1,4$
"	2	8203	132555	223615	2619	$94,2 \pm 0,5$	$81,4 \pm 1,7$
"	3	5308	77707	272458	3068	$93,6 \pm 0,5$	$84,0 \pm 1,6$

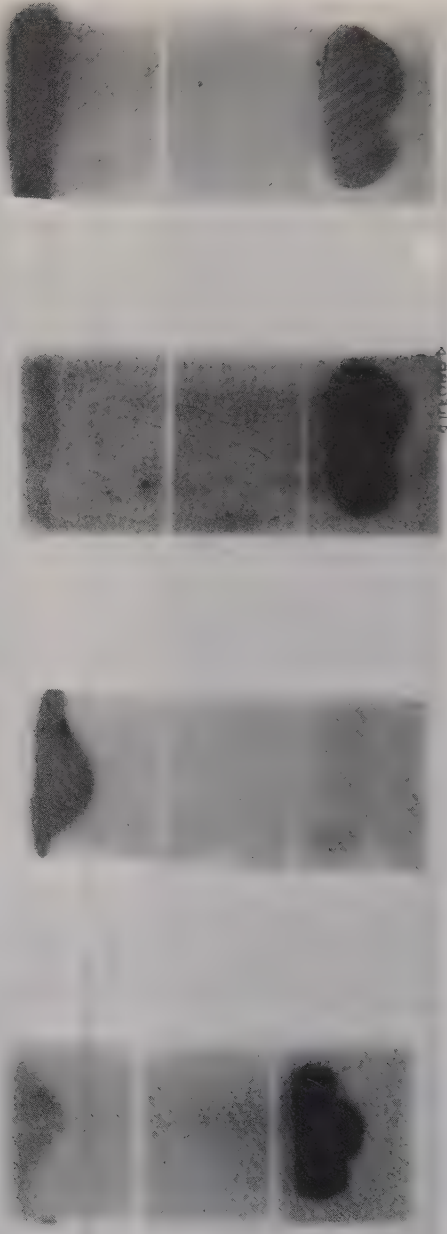


Szilard-Chalmers-Trennung Aktivierungsanalyse Szilard-Chalmers-Trennung Aktivierungsanalyse

Probe Nr. 3

Probe Nr. 5

Abb. 17: Autoradiogramme einiger bei den Szilard-Chalmers-Trennungen am Bariumkryptatnitrat erhaltenen Dünnschichtchromatogramme und die dazugehörigen Autoradiogramme nach der Aktivierungsanalyse



Szillard-Chalmers-Trennung Aktivierungsanalyse Szillard-Chalmers-Trennung Aktivierungsanalyse

Probe Nr. 2

Probe Nr. 3

Abb. 18: Autoradiogramme einiger bei den Szillard-Chalmers-Trennungen am Kobalt(III)-acetylacetonat erhaltenen Dünnschichtchromatogramme und die dazugehörigen Autoradiogramme nach der Aktivierungsanalyse

3.4. Austauschreaktionen

Wie erwähnt, steht ein gelöster labiler Metallkomplex im dynamischen Gleichgewicht mit solvatisierten Metallionen. Beim Auflösen eines Targets werden die durch Rückstoß aus dem Komplex entfernten radioaktiven Ionen ebenfalls solvatisiert und es kann Isotopenaustausch eintreten. Dieser ist dem Szilard-Chalmers-Prozeß entgegengerichtet.

Um den Vorgang zu studieren, kann das Target ersetzt werden durch eine Mischung, etwa eines inaktiven Metallkomplexes und einer radioaktiv markierten Metallionenverbindung. Dieser kann die gleiche Gelegenheit zum Austausch gegeben werden, wie sie bei der Auflösung des Targets vorliegt, wonach die Komponenten wieder getrennt werden, etwa wie im vorliegenden Fall, durch Dünnschichtchromatographie. Der Szilard-Chalmers-Probe entspricht die Ionenverbindung, deren spezifische Aktivität während des Austauschs mit dem inaktiven Komplex abnimmt, während die des Komplexes anwächst, beide unter Anstrengung desselben Gleichgewichtswertes. Dieser kann sich auch einstellen, wenn der Komplex radioaktiv markiert und mit der inaktiven Ionenverbindung in Kontakt gebracht wird.

Der Austauschgrad kann durch die Abnahme des Anreicherungs=faktors f_1 (von $>1 \rightarrow 1$) der aktiven Verbindung oder die Zunahme des Faktors f_2 (von $0 \rightarrow 1$) der inaktiven Verbindung angegeben werden.

Es mögen gelten für:

	Aktivität	Menge des Elements
Die markierte Verbindung	A'	m'
Die nichtmarkierte Verbindung	A''	m''
Das Gemisch	A	m

somit ergibt sich

$$f_1 = \frac{A'}{A} \cdot \frac{m}{m'} \quad f_2 = \frac{A''}{A} \cdot \frac{m}{m''} \quad (21a; 21b)$$

Wird der Austauschversuch unter möglichst ähnlichen Anfangsbedingungen und im gleichen Zeitintervall durchgeführt wie die Szilard-Chalmers-Trennung, so gestatten die erhaltenen

Faktoren eine Aussage darüber, wie weit ein negatives Ergebnis der Trennung durch Wiederaustausch der durch den Rückstoßprozeß angereicherten radioaktiven Atome verursacht worden sein kann. Die Identifizierung der getrennten Fraktionen in den Chromatogrammen geschah folgendermaßen: Zur zerstörungsfreien Erkennung der Substanzen wurden sie mit einer UV-Lampe bei 254 nm betrachtet. Die Kryptate wurden als dunkle Flecken auf fluoreszierendem Grund, das Natriumjodid und Kaliumthiocyanat als leichte Schwärzung und das Kaliumchromat als dunkle Schattierung erkannt.

Bei der Berechnung der Ergebnisse der folgenden Versuche wurden wie bisher statt der Aktivierungsverhältnisse die Verhältnisse der Zählraten verwendet. Die Mengen des untersuchten Elements ergaben sich aus den Gewichtsmengen der eingesetzten Verbindungen. Die Werte und die Ergebnisse für f_1 und f_2 sind zusammenfassend in Tabelle 8 angegeben. Der Faktor f_2 gibt an, wie weit der Austausch vor sich gegangen ist. Der Austauschgrad, in Prozenten ausgedrückt ($100 \times f_2$), ist außerdem am Ende jedes Versuchs angegeben.

Der Austauschgrad wird von anderen Autoren^{42,43)} als das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten des untersuchten Elements im Komplex und in der Ionenverbindung nach der Austauschreaktion definiert. Das ist nicht anders als das Verhältnis der Faktoren f_2/f_1 die hier definiert werden.

3.4.1. Austausch von Calciumionen

Es wurde der Austausch zwischen radioaktiven Calciumionen und inaktivem Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) untersucht:

- a) Bestrahtes Calciumhydroxid (0,74 g; 0,01 mol) wurde mit 50 ml leicht angesäuerter gesättigter Natriumchlorid Lösung aufgelöst und mit Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (0,79 g; 0,0025 mol) in 50 ml 1-Dodecanol in einem Scheidetrichter 3 min geschüttelt. Nach Abtrennen der Phasen wurde die Aktivität des Isotops ^{47}Ca in beiden gemessen.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 15%.

- b) Bestrahltes Calciumhydroxid (37 mg; 0,5 mmol) wurde mit 50 ml einer leicht angesäuerten gesättigten Natriumchlorid Lösung aufgelöst und mit einer Lösung von Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (78,5 mg; 0,25 mmol) in 50 ml 1-Dodecanol in einem Scheidetrichter mit einer Schüttelmaschine 3 min geschüttelt. Die Gamma-Aktivität des kurzlebigen ^{49}Ca wurde in beiden Phasen gemessen.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 14%.

- c) Der vorstehende Versuch wurde wiederholt und es wurde dabei eine Mischung von 1-Octanol und 2-Octanol (1:4) als Lösungsmittel des Komplexes benutzt.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 4%.

Es wurden Austauschversuche zwischen den Ionen von Natrium, Kalium und Barium und den entsprechenden Metallkryptaten unternommen, indem sie miteinander in Kontakt gebracht wurden. Die nicht komplexierten Metallionen waren radioaktiv markiert. Danach wurden Ionen und Komplexe durch Dünnschichtchromatographie getrennt. In allen Fällen wanderten die Ionen langsamer als die Kryptationen, das Bariumion bleibt praktisch am Ausgangsort zurück. Der Austausch der Ionen mit den im Komplex befindlichen Metallatomen wurde durch Autoradiographie geschätzt und Aktivitätsmessung bestimmt.

3.4.2. Austausch von Natriumionen

Natriumjodid (32,6 mg; 0,22 mmol) wurde 3 h bei einem Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{11} n_{\text{th}}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ bestrahlt und in 500 μl destilliertem Wasser gelöst. 10 μl dieser Lösung wurden strichförmig auf einer 10 x 20 cm Dünnschichtcellulose-Alufolie (0,1 mm Dicke) mit Fluoreszenzindikator aufgetragen.

Eine Lösung von Natriumkryptatjodid (0,6 mg; 0,0011 mmol) in 20 μl Chloroform wurden auf derselben Stelle aufgetragen.

Dasselbe wurde auf der gleichen Alufolie nochmals wiederholt und anschließend wurde in einer Mischung von Methanol und Chloroform im Verhältnis 10:1 aufsteigend bei Zimmertemperatur in einer

Glaskammer entwickelt. Die Laufzeit war 50 min und die Wanderstrecke des Fließmittels betrug 10 cm.

Nach dem Trocknen der Alufolie wurden die Chromatogramme voneinander getrennt. An einem Chromatogramm wurde die Beta-Aktivität des Nuklids ^{24}Na gemessen und mit dem anderen eine Autoradiographie mit einer Belichtungszeit von 22 h aufgenommen. Die Jodaktivität war bereits abgeklungen als die Autoradiographie hergestellt wurde.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 95%.

3.4.3. Austausch von Kaliumionen

- a) Aus einer Lösung von bestrahltem Kaliumthiocyanat (12,4 mg; 0,13 mmol) in 500 μl destilliertem Wasser wurden 10 μl (0,0026 mmol) auf einer Dünnschichtcellulose-Alufolie und Kaliumkryptatthiocyanat (1,2 mg; 0,0026 mmol) in 20 μl Chloroform aufgetragen. Das Chromatogramm und die Autoradiographie wurden wie im vorherigen Versuch hergestellt. Es wurde die Beta-Aktivität des Nuklids ^{42}K gemessen.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 40%.

- b) Der Versuch wurde mit markiertem Kaliumchromat statt Kaliumthiocyanat wiederholt. 10 μl (0,0026 mmol) einer Lösung von bestrahltem Kaliumchromat (24,8 mg; 0,13 mmol) in 500 μl destilliertem Wasser und Kaliumkryptatthiocyanat (1,2 mg; 0,0026 mmol) in 20 μl Chloroform wurden auf einer Dünnschichtcellulose-Alufolie aufgetragen und der ganz Vorgang wiederholt.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 39%.

3.4.4. Austausch von Bariumionen

- a) Bestrahltes Bariumnitrat (0,48 mg; 0,0018 mmol) wurden in 10 μl destilliertem Wasser gelöst und auf einer Dünnschichtcellulose-Alufolie strichförmig aufgetragen. Bariumkryptatnitrat (1,16 mg; 0,0018 mmol) in 20 μl destilliertem Wasser wurden auf der

gleichen Stelle aufgetragen. Es wurde, wie bereits beschrieben, verfahren. Das Methanol diente als Fließmittel, die Laufstrecke betrug 10 cm, Laufzeit 50 min. Gemessen wurde die Beta-Aktivität des kurzlebigen Bariumisotops ^{139}Ba . Nach einer Belichtungszeit von 3 h wurde das Autoradiogramm hergestellt.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 9%.

- b) Der Versuch wurde mit radioaktiv markierten Bariumkryptationen wiederholt. Das Bariumkryptatnitrat wurde mit Kryptofix[®] 222 und bestrahltem Bariumnitrat wie unter 3.1.2. bereits beschrieben hergestellt

Markiertes Bariumkryptatnitrat (1,16 mg; 0,0018 mmol) wurde in 20 µl Chloroform und Bariumnitrat (0,48 mg; 0,0018 mmol) wurde in 10 µl destilliertem Wasser gelöst, die Lösungen aufgetragen und auf einer Dünnschichtcellulose-Alufolie wie im vorhergehenden Versuch chromatographiert. Das langlebige ^{131}Ba wurde gammaspektrometrisch gemessen. Die Autoradiographie des Chromatogramms erforderte eine Belichtungszeit von ca. 20 h.

Ergebnis: Der Austauschgrad betrug 5%.

Tabelle 8: Austauschreaktionen zwischen einigen Metallionen und ihren Metallkomplexen
(m in mg, Z in Imp/1000 sec, GBHA = Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil, KT = Kryptat)

Metallion- verbindung	Metall- komplex	Versuchs- nummer	m ₁	m ₂	m	Z ₁	Z ₂	Z	f ₁	f ₂
*CaCl ₂	CaGBHA	3.4.1. a)	400,28	100,71	500,99	2869	89	2053	1,21	0,15
"	"	b)	20,01	10,00	30,01	10400	520	10920	1,43	0,14
"	"	c)	20,01	10,00	30,01	12426	147	12573	1,48	0,04
*NaJ	[NaKT] J	3.4.2.	0,10	0,03	0,13	23750	6633	30383	1,02	0,95
*KSCN	[KKT] SCN	3.4.3. a)	0,10	0,10	0,20	43583	12300	60.83	1,60	0,40
*K ₂ CrO ₄	"	b)	0,10	0,10	0,20	38083	9433	48157	1,61	0,30
*Ba(NO ₃) ₂	[BaKT] (NO ₃) ₂	3.4.4. a)	0,25	0,25	0,50	117283	5479	122703	1,91	0,09
Ba(NO ₃) ₂	[BaKT] (NO ₃) ₂	b)	0,25	0,25	0,50	12184	317	12901	1,95	0,05

* = markierte Verbindung

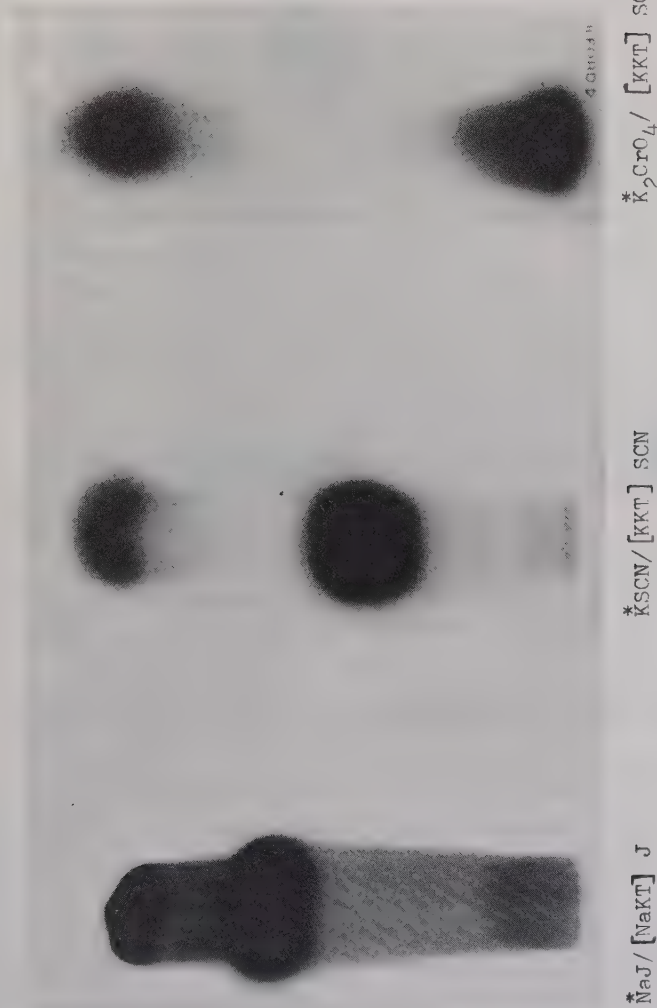


Abb. 19: Autoradiogramme der bei den Austauschversuchen erhaltenen Chromatogramme
 (* = markierte Verbindung)



Abb. 20: Autoradiogramme der bei den Austauschversuchen erhaltenen Chromatogramme (* = markierte Verbindung)

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Szilard-Chalmers-Trennungen an Erdalkalimetallen

Bisher erhaltene Ergebnisse von Szilard-Chalmers-Trennungen für Erdalkalimetalle, einschließlich der der vorliegenden Arbeit, sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Die darin verzeichneten Maximalwerte für den Anreicherungsfaktor f von der Größenordnung 10^2 sind nur vereinzelt erhalten worden, während in der Mehrzahl die ermittelten Faktoren eine Größenordnung kleiner waren oder praktisch keine Anreicherung ($f = 1$) festgestellt wurde. Immerhin zeigen die Werte für $f > 1$, daß im Prinzip auch im besonders schwierigen Fall der Erdalkalimetalle eine Anreicherung möglich ist. Die in der vorliegenden Untersuchung genannten Calcium- und Bariumkomplexe, also auch die ursprünglich besonders geeignet erscheinenden Kryptate, ergaben keine besseren Resultate als andere bisher verwendete lösliche Komplexe. Wie aus in folgenden beschriebenen Austauschversuchen zu schließen ist, erfolgte ein zu schneller Rückaustausch der entstandenen radioaktiven Ionen mit den stabilen im Komplex verbliebenen Ionen. Es wurde weiterhin teilweise Zersetzung der Komplexe beobachtet, auch gelang wegen der gebotenen Eile nicht immer die vollständige Trennung von Spuren des Komplexes von der Menge der Ionen in der Szilard-Chalmers-Probe. Beides erhöhte die Menge m' der stabilen Isotope in der Probe beträchtlich und dürfte der Hauptgrund für die niedrigen Anreicherungsfaktoren sein. Jedenfalls folgt aus den Werten für α und der Gleichung

$$f = \alpha \cdot \frac{m}{m'} \quad (9)$$

daß durch schlechte Ausbeuten schlimmstenfalls eine Erniedrigung des Faktors um 2 Zehnerpotenzen eingetreten sein kann. Dagegen ist offenbar vor allem der Quotient m/m' um viele Zehnerpotenzen gesunken und zwar aufgrund der Mitabtrennung zu großer Mengen stabiler Isotope. Zwar erfolgt im allgemeinen in Gegenwart von Trägersubstanz eine Erhöhung der Ausbeute, sie kann aber die Erniedrigung des Quotienten m/m' nicht kompensieren.

Tabelle 9: Szilard-Chalmers-Trennungen an Erdalkalimetallen

Nuklid	Kern-reaktion	Autoren	Verwendete Verbindungsmethode	f	α (%)
^{28}Mg	(t,p)	Weiss, Hillman ⁴⁴⁾ Stang ⁴⁵⁾	Thenoyltrifluoracetat nicht angegeben	zu gering 100 - 200	
^{45}Ca	(n, γ)	Bruno, Belluco ⁴⁶⁾ Ebihara, Yoshihara ⁴⁷⁾ Möhlmann ⁴⁸⁾	Äthylendiamintetraacetat Oxinat; Ionenaustausch Polymer aus Bis-(8-Hydroxy- chinolyl)-Methan; Extraktion	zu gering 40 - 120 9 - 224	3 - 8 3 - 54
^{47}Ca	(n, γ)	Shibata ⁴⁹⁾ ; Reporte des Brookhaven National Laboratory ⁵⁰⁾ Ebihara ⁵¹⁾ Möhlmann ⁴⁸⁾ (vorliegende Arbeit)	Phthaloxyanin, Thenoyltrifluor- acetat Oxinat, Oxalat, Citrat; Extraktion Polymer aus Bis-(8-Hydroxy- chinolyl)-Methan; Extraktion Komplex aus Dioxobernsteinsäure- bis-phenylhydrazon; Adsorption Komplex aus Glyoxal-bis-(2-hydroxy- anil); Adsorption	zu gering 1 - 200 2 - 264	0,3 - 44 6 - 56 2 3 - 9
^{49}Ca	(γ ,n) (n, γ)	Ebihara, Yoshihara ⁵²⁾ (vorliegende Arbeit)	Chloranilat; Extraktion Hydroxid; Lanthanoxalat als Catcher	6 1 - 23	2 - 36
^{139}Ba	(n, γ)	Feng ⁵³⁾ (vorliegende Arbeit)	Komplex aus Glyoxal-bis-(2-hydroxy- anil); Extraktion Kryptatwikat; Adsorption Fixierung in Montmorillonit Kryptatnitrat; Adsorption Kryptatnitrat; Dünnschicht- chromatographie	2 - 5 8 - 12 50 5 - 13	19 - 35 4 - 6 25 51 - 75

Im einzelnen ergab sich folgendes: Die radiochemische Ausbeute bei der Szilard-Chalmers-Trennung an der Calciumverbindung des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons mittels Adsorption an Aktivkohle ist, wie Tabelle 3 zeigt, gering. Die Anwendung derselben Methode am Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) gab ebenfalls Werte unterhalb der 10% Grenze. Bei der heterogenen Extraktion des Calciumchloranilats mit einer Lösung von Äthylen-diamin-tetraessigsäure-di-Natriumsalz ist die radiochemische Ausbeute bei der ersten Extraktion am größten (s. Tabelle 4). Insgesamt wurden nur 6% der Ausgangsaktivität abgetrennt. Die Extraktion mit destilliertem Wasser ergab keine besseren Ergebnisse. Die niedrige Ausbeute und die Menge stabilen Calciums, die, wenn auch in kleiner Menge in die wäßrige Phase übergeht, erlaubte keine genügende Anreicherung von Radiocalcium. Damit schied auch diese Verbindung für weitere Untersuchungen aus. Da der Komplex in höheren Alkoholen löslich und wie schon erwähnt, in Wasser schwer löslich ist, war eine Solventextraktion des Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) als Trennmethode angebracht. Die Aktivitätsmessungen des extrahierten ^{49}Ca in der wäßrigen Phase zeigt eine Trennung von 1,3% bei 1-Dodecanol als organischem Lösungsmittel für den Komplex. Mit 1-Octanol und 2-Octanol (1:4) als Lösungsmittel ergab sich eine radiochemische Ausbeute von 22,1% ohne Träger (Mittelwert von 9 Versuchen). Die Zugabe von 0,1 mg Calciumionen als Träger zeigte keine Verbesserung dieses Wertes. 1 mg Zugabe von 1 mg erhöhte den Wert um 2,0%, 10 mg um 5%. Die Anwesenheit von Stearylalkohol als Catcher ergab eine Ausbeute von 18,1%, die bei Zusatz von 1 mg Calciumionen als Träger um 2,9% stieg.

Es zeigte sich also eine kleine Steigerung der radiochemischen Ausbeute in Anwesenheit eines Trägers. Ein bedeutender Einfluß des Catchers wurde jedoch nicht beobachtet. Die mittelmäßigen Ausbeuten könnten auch auf die Schwerlöslichkeit des Komplexes zurückzuführen sein, da er teilweise in der organischen Phase suspendiert, aber nicht ganz gelöst wird.

Der sehr niedrige Anreicherungsfaktor ist, wie bereits betont, auf die hohen Mengen von stabilem Calcium in der wäßrigen Phase zurückzuführen. Daher wurde die strahlenchemische Zersetzung untersucht, indem Parallelversuche ohne Träger mit verschiedenen Bestrahlungszeiten, nämlich 4 und 40 min, die anderen Proben wurden 8 min bestrahlt, durchgeführt wurden. Die radiochemische Ausbeute (25% in beiden Versuchen) und die Menge von stabilem Calcium in der wäßrigen Phase (0,62 und 0,64 mg jeweils) zeigten keine Veränderung.

4.2. Chromatographische Trennungen

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Ergebnisse legten es nahe, die Suche nach einer, für die Szilard-Chalmers Trennung geeigneten Calciumverbindung zunächst zugunsten einer gründlichen Untersuchung der Trennverfahren aufzugeben. Zum systematischen Vergleich einer Vielzahl von Verbindungen erschien es notwendig, eine wenig zeitraubende Methode heranzuziehen, die es gestattete, Ionen von den Targetmolekülen völlig zu trennen. Chromatographische Verfahren erwiesen sich als recht befriedigend.

Säulen-Verfahren

Für die Prüfung der Eignung von Targetverbindungen, insbesondere kostspieliger, sind kleine Mengen geeignet, sofern sie bei der Bestrahlung genügend Aktivität liefern. Für sie genügt oft die Kapazität von Papieren oder Dünnschichtplatten, die auch für die Messung von Beta-Strahlern besser geeignet sind. Erst nach Auffindung einer geeigneten Verbindung muß dann die Übertragung auf ein Säulenverfahren zwecks Verarbeitung größerer Targetmengen in Betracht gezogen werden.

Papier- und Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie an Cellulose erwies sich der Papierchromatographie überlegen. Dünnschichtchromatogramme und Papierchromatogramme, unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt, ergaben, daß die Flecken auf der feinpulverigen Cellulose=

schicht wesentlich kleiner und schärfer begrenzt waren, als auf dem faserigen Papier (3.3.3.2.). Die kurzen Fasern des Cellulosepulvers für die Dünnschichtchromatographie haben zur Folge, daß blitzartige Substanzausbreitungen (Diffusion) entlang der Grenzflächen von langen Fasern nicht mehr möglich und infolgedessen die Substanzflecken bei gleicher Konzentration kompakter sind, als auf Papier. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von Dünnschicht-Cellulosepulver wird eine größere Substanzaufnahme auf kleinem Raum möglich, was wiederum zu kompakten Flecken führt.

Obwohl die Dünnschichtplatten, wie sich später herausstellte, wegen ihrer Unterlage neue Probleme aufwarfen, wurden sie wegen ihres guten Trennvermögens verwendet, wobei außer ^{139}Ba auch ^{60}mCo herangezogen wurde. Die erhaltenen, nicht sehr großen Trennfaktoren sind weniger eine Diskussion wert, als die interessanten Anwendungsmöglichkeiten der Dünnschichtchromatographie, die sich aus den Versuchen ergaben.

a) Reinigung der Targetverbindung

Die Targetverbindung kann vor der Bestrahlung chromatographiert werden. Die reine Verbindung wandert und hinterläßt von der Darstellung noch verbliebene oder durch Zersetzung entstandene stabile Metallionen. Diese, den Anreicherungsfaktor herabsetzenden Ionen werden durch Abschneiden entfernt. Die Reinigung kann wiederholt werden und im Prinzip durch aktivierungsanalytische Bestimmung der zurückbleibenden Ionen geprüft werden. Der Grad der Selbstzersetzung läßt sich bestimmen und zu instabile Verbindungen können von vornherein ausgeschieden werden.

b) Messung der strahlenchemischen und thermischen Zersetzung

Die bei der hier beschriebenen Untersuchung gewonnenen Erfahrungen lassen es notwendig erscheinen, die Targetverbindung unter den Bestrahlungsbedingungen erneut zu testen um festzustellen, wieweit sie sich im Reaktor durch den Einfluß unvermeidbarer Wärmeentwicklung und begleitender Photonenstrahlung zersetzt. Das könnte durch einen Blindversuch geschehen, bei dem die Neutronenstrahlung soweit wie möglich unterdrückt wird. Nach chromatographischer Trennung werden

die freigesetzten stabilen Ionen, z.B. aktivierungsanalytisch bestimmt. Es müssen dann Bestrahlungsbedingungen gefunden werden, bei denen ein Minimum an Zersetzung stattfindet.

c) Bestimmung des Isotopenaustausches

Eine Targetverbindung, die sich in den vorausgegangenen Tests als rein und stabil erwiesen hat, kann wegen zu schnellen Isotopenaustausches dennoch für eine Szilard-Chalmers-Trennung ungeeignet sein. Das läßt sich, wie in der Untersuchung beschrieben, prüfen durch Zusammenbringen radioaktiver Ionen mit inaktiver Targetverbindung und nachfolgender chromatographischer Trennung.

d) Szilard-Chalmers-Trennung

Die gereinigte Targetverbindung, die aufgrund der Versuche 2 und 3 geeignet erscheint, wird auf dem Chromatogramm bestrahlt, so daß erneute Verunreinigung und Zersetzung bei vorübergehender Auflösung vermieden wird. Nach dem Chromatographieren wird das Verhältnis der durch Austausch in die Targetverbindung gelangten zu den durch Rückstoß entfernten und freigebliebenen radioaktiven Ionen gemessen, also A''/A' ermittelt (Gleichung 10).

Zur Berechnung des Anreicherungsfaktors wird außerdem das Mengenverhältnis m''/m' der noch in der Targets substanz gebundenen zu den freien Ionen benötigt. Das kann, wie gezeigt (3.2.3.), durch Aktivierungsanalyse geschehen, da dann das Verhältnis der Aktivitäten (bzw. der Zählraten) gleich dem Verhältnis der Mengen ist. (Im Prinzip könnte auch in einem Parallelversuch vor dem Chromatographieren für völligen Rückaustausch der Isotope gesorgt werden. Wenn dabei keine Zersetzung der Targetverbindung aufträte, wäre nach dem Chromatographieren das Verhältnis der Mengen ebenfalls gleich dem Verhältnis der Aktivitäten).

4.3. Ergebnisse der Austauschversuche

Austauschreaktionen an Calcium-Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)

Die Szilard-Chalmers Methode zur Gewinnung radioaktiver Isotope hoher spezifischer Aktivität hängt, wie betont, in ihrer Anwendbarkeit auf Metallkomplexe unmittelbar von der Geschwindigkeit des Austausches zwischen den Metallatomen im Komplex und

den Rückstoßatomen nach der (n, γ) -Reaktion ab. Der Austausch des Metallions wird durch Molekeln des Lösungsmittels erleichtert, deshalb wurde die Austauschreaktion zwischen Calciumhydroxid und Calciumglyoxal-bis-(2-hydroxyanil) in Lösung mit den gleichen Lösungsmitteln wie bei der Abtrennung der Rückstoßatome von diesem Target untersucht. Die Austauschgeschwindigkeit wurde nur qualitativ bestimmt, da keine kinetischen Untersuchungen angestellt wurden.

Die Ergebnisse der Versuche (s. Tabelle 8) zeigen, daß im 1-Decanol der Austauschgrad größer ist als in der Mischung von 1-Octanol und 2-Octanol (1:4). Das bedeutet, daß die radiochemische Ausbeute bei der Szilard-Chalmers-Trennung umgekehrt sein sollte, was mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt.

Austauschreaktionen an Natrium-, Kalium- und Bariumkryptaten

Die Austauschversuche zwischen den Ionen von Natrium, Kalium und Barium und den entsprechenden Metallkryptaten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zeigten, daß in allen Fällen die Ionen langsamer als die Kryptationen wandern. Der Austauschgrad der Ionen mit den im Komplex befindlichen Metallatomen (s. Tabelle 8) steht im Einklang mit den bisher bekannten Komplexstabilitätskonstanten²⁴⁾ und nimmt in folgender Reihe zu:



Die Reihenfolge stimmt mit den Ergebnissen überein, bei denen von der Temperatur abhängige Veränderungen im NMR-Spektrum⁵⁴⁾ beobachtet wurden, als deren Ursache Änderungen der Austauschrate des kryptonierten Kations mit der Temperatur, angenommen wurden.

Vergleicht man die erhaltenen Meßergebnisse mit Kaliumthiocyanat und Kaliumchromat, so stellt man fest, daß das Gegenion keine Rolle spielt. Obwohl die Austauschgeschwindigkeit der Bariumionen relativ klein war, ergab sich ein zu niedriger Anreicherungsfaktor bei der Szilard-Chalmers-Trennung. Anreicherungen mit Kalium- und Natriumkryptaten dürften demnach noch schlechtere Resultate liefern.

4.4. Aktivierungsanalytische Untersuchung der Dünnschichtplatten

Wie bereits betont, können alle Bestimmungen, auch die der Mengenverhältnisse, auf radioaktive Messungen zurückgeführt werden. Alle Vorzüge der unter (4.2. a - d) beschriebenen Methoden bestehen nur, wenn die Targetverbindung nach den Bestrahlungen nicht von der Dünnschichtplatte zwecks Messung gelöst werden muß, sondern direkt auf ihr gemessen oder autoradiographiert werden kann. Das bedeutet, daß die Dünnschichtplatte bei der Bestrahlung keine störenden Aktivitäten ergeben darf. Wie die Versuche ergaben, ist die Cellulose praktisch frei von diesen, dagegen gelang es bisher nicht, käufliche Platten oder auch nur potentielle Unterlagen für die Cellulose zu finden, die nicht bei der Messung störten. Besonders bei der die Beta-Strahlung ausnutzenden Autoradiographie läßt sich nicht zwischen den einzelnen Aktivitäten diskriminieren.

Es erscheint notwendig, erst dieses Problem zu lösen, bevor die Methode für eine gründlichere Untersuchung verschiedener Targetverbindungen herangezogen wird. Es ist eine Unterlage zu finden oder herzustellen, die keine störenden Elemente enthält. Das Abziehen der Schicht, selbst wenn das vollkommen gelingt, ist weniger wünschenswert, wenn erneut bestrahlt werden soll, da sie dabei ihre Stabilität verliert. Soweit der Trenneffekt bei der Papierchromatographie genügt, kann natürlich auf diese zurückgegriffen werden.

4.5. Autoradiographien

Die Autoradiographie erlaubt keine genaue Bestimmung der Aktivitäten, gestattet aber, wie die Versuche gezeigt haben, eine schnelle Feststellung, welche Targetverbindungen überhaupt eine weitere Untersuchung verdienen. Sie ist daher sicher für die Vorprüfung einer großen Reihe von Substanzen geeignet.

5. Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, radioaktive Isotope nach dem Prinzip der Szilard-Chalmers-Trennung anzureichern. Die üblichen Extraktionsverfahren, zwecks Anreicherung des besonders interessierenden Radiocalciums angewandt, ließen nicht erkennen, worauf die wenig befriedigenden Ergebnisse zurückzuführen waren. Es wurde daher eine ausführlichere Untersuchung der wichtigsten Aspekte der Trennmethode unternommen, unter Heranziehung weiterer Radioisotope, chromatographischer und aktivierungsanalytischer Verfahren, der radioaktiven Indikatormethode und der Autoradiographie.

Es galt eine wenig zeitraubende Methode zu finden, die einen systematischen Vergleich einer Anzahl von Targetverbindungen zuläßt. Dafür erwiesen sich chromatographische Verfahren und unter ihnen besonders die Dünnschichtchromatographie an Cellulose als besonders geeignet. Relativ kleine und daher schnell zu verarbeitende Mengen von Targetverbindung, die aufgetragen und auf der Dünnschichtplatte der chromatographischen Trennung unterworfen wurden, ergaben genügend gereinigte Substanz für die darauf folgende Szilard-Chalmers-Trennung. Als besonders vorteilhaft erwies sich die Bestrahlung direkt auf der Cellulose mit anschließender erneuter chromatographischer Trennung der kern- und strahlenchemisch nicht umgesetzten Targetmoleküle ohne daß die Substanz von der Platte entfernt werden mußte. Es ergab sich, daß auf die genannte Weise nicht nur das Verhältnis der Radioisotope in den beiden Fraktionen bequem zu messen ist, sondern durch folgende Aktivierungsanalyse auch das Verhältnis der stabilen Isotope. Die für die Berechnung des Anreicherungsfaktors notwendigen Daten konnten so ausschließlich durch radioaktive Messungen bestimmt werden.

Es erwies sich, daß die Reaktionen, die vor und während der Szilard-Chalmers-Trennung zu einem Rückgang der Anreicherung führen, mit der Dünnschichtchromatographie einzeln studiert werden können, sodaß eine Aussage möglich wird, in welchem Maße

jede von ihnen für einen geringen Anreicherungsfaktor verantwortlich ist. Der Austauschgrad wurde mit der radioaktiven Indikatormethode und anschließender chromatographischer Trennung gemessen. Die Menge der durch thermische und strahlenchemische Zersetzung entstehenden stabilen Isotope kann nach chromatographischer Trennung aktivierungsanalytisch bestimmt werden. Bei den untersuchten Verbindungen haben sowohl Isotopenaustausch als auch Zersetzung eine Erniedrigung der Anreicherungsfaktoren um mehrere Zehnerpotenzen herbeigeführt. Die Labilität der zunächst geeignet erscheinenden interessanten Kryptate nahm zwar mit steigender Stabilitätskonstante ab, war aber auch beim Bariumkryptat noch zu groß, um einen hohen Anreicherungsfaktor zu ermöglichen.

Die Methode der Autoradiographie erlaubte zwar keine genaue Bestimmung der Aktivitätsverhältnisse, erweist sich jedoch als sehr nützlich für die Vorprüfung einer größeren Reihe von Substanzen und die schnelle Aussonderung von geeigneten Targetverbindungen.

Unbefriedigend waren die Eigenschaften der Kunststoffplatten als Träger der Cellulose. Alle käuflichen Platten enthielten Verunreinigungen, die bei der Aktivierungsanalyse störende Aktivitäten ergaben, desgleichen bisher alle Kunststoffe, die für selbstherzustellende Dünnschichtplatten in Frage kamen. Es erscheint erforderlich, zuerst die für die Aktivierungsanalyse bestgeeignete Dünnschichtplatte aufzufinden oder herzustellen, bevor die hier ausgearbeitete Methode weiter zum Testen von Targetverbindungen für Szilard-Chalmers-Trennungen verwendet wird.

Anhang 1

Fehlerberechnung zur photometrischen Bestimmung des Calciums.

Zur Charakterisierung der Genauigkeit wird die relative Standardabweichung V definiert:

$$V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

wobei

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \delta_i^2}{N-1}}$$

Dabei sind: s = Standardabweichung

$\bar{x}$ = Mittelwert

δ_i = Abweichung der einzelnen Meßwerte vom

Mittelwert ($\delta_i = x_i - \bar{x}$)

N = Anzahl der Meßwerte

Anhang 2

Fehlerbetrachtung bei der Bestimmung der radiochemischen Ausbeuten.

Die Bestimmung der Fehler erfolgte nach dem Prinzip der Summe der kleinsten Fehlerquadrate. Es wurden jeweils die zwei abgetrennten Phasen nach der Szilard-Chalmers-Reaktion mit einem Ge(Li)-Detektor gemessen. Das Meßergebnis der zweiten Phase wurde auf den Zeitpunkt der Messung der ersten Phase mit Hilfe des radioaktiven Zerfallsgesetzes korrigiert. Ebenso wurde der Fehler der Messung von Phase 2 entsprechend dem Ergebnis umgerechnet, d.h. auf den Zeitpunkt der Messung von Phase 1 bezogen.

Der gewichtete Mittelwert wurde mit Hilfe eines Rechenprogramms auf der PDP 15 bestimmt.

7. Literaturverzeichnis

- 1) L. Szilard, T.A. Chalmers, Nature (London) 134, 462 (1934)
- 2) H.E. Kubitschek, S.M. Dancoff, Phys. Rev. 76, 531 (1949)
- 3) B.B. Kinsey, G.A. Bartholomew, Phys. Rev. 93, 1260 (1954)
- 4) H. Suess, Z. Physik. Chem. B 45, 312 (1940)
- 5) H. Steinwedel, J.H.D. Jensen, Z. Naturforsch. 2a, 125 (1947)
- 6) C. Hsiung, A.A. Gordus, J. Chem. Phys. 36, 947 (1962)
- 7) P.J. Estrup, R.L. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 82, 2665 (1960)
- 8) R.L. Wolfgang, J. Chem. Phys. 39, 2983 (1963)
- 9) M. Milman, Radiochim. Acta 2, 180 (1964)
- 10) J.F.J. Todd, N. Colebourne, R.L. Wolfgang, J. Phys. Chem. 71,
2875 (1967)
- 11) W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69, 2523 (1947)
- 12) J.M. Miller, J.W. Gryder, R.W. Dodson, J. Chem. Phys. 18, 579
(1950)
- 13) L. Friedman, W.F. Libby, J. Chem. Phys. 17, 647 (1949)
- 14) J.M. Miller, R.W. Dodson, J. Chem. Phys. 18, 865 (1950)
- 15) J.E. Willard, Ann. Rev. Nuclear Sci. 3, 193 (1953)
- 16) G. Harbottle, N. Sutin, J. Phys. Chem. 62, 1344 (1958)
- 17) F. Seitz, J.S. Köhler, "Solid State Physics", Vol. 2,
Academic Press Inc., N.Y. 1956
- 18) A.G. Maddock, J.J. Vargas, Trans. Faraday Soc. 57, 992 (1961)
- 19) H. Taube, Chem. Reviews 50, 69 (1952)
- 20) R.R. Williams, J. Phys. Colloid Chem. 52, 603 (1948)
- 21) B. Dietrich, J.M. Lehn, J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters 34,
2885 (1969)
- 22) B. Dietrich, J.M. Lehn, J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters 34,
2889 (1969)
- 23) B. Metz, D. Moras, R. Weiss, Chem. Commun. (1970), 217
- 24) J.M. Lehn, J.P. Sauvage, Chem. Commun. (1971), 440
- 25) F.W. Knobloch, W.H. Rauscher, J. Polymer Sci. 38, 261 (1959)

- 26) J.V. Dubsky, A. Langer, E. Wagner, Mikrochemie 22, 108 (1937)
- 27) W.C. Drinkard, D.N. Chakravarty, WADC (Wright Air Develop. Center), Techn.Report 59-761, p. 232 (1960)
- 28) F. Feigl, Tüpfelanalyse 4. Aufl., Bd. 1, S. 230, Frankfurt am Main, 1960
- 29) E.H. Tyner, Anal. Chem. 20, 76 (1948)
- 30) F. Feigl, Tüpfelanalyse 4. Aufl., Bd. 1, S. 229, Frankfurt am Main, 1960
- 31) F. Umland, K. Meckenstock, Z. Anal. Chem. 176, 97 (1960)
- 32) E. Bayer, G. Schenk, Ber. 93, 1184 (1960)
- 33) G. Schwarzenbach, H. Gysling, Helvet. chim. Acta 32, 1314 (1949)
- 34) J. Fries, Spurenanalyse Erprobte photometrische Methoden. Herausgeber E. Merck AG. Darmstadt
- 35) T.T. Gorsuch, A.M. Posner, Nature (London) 176, 268 (1955)
- 36) C.W. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman, Table of Isotopes, 6. Edition, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., London, Sydney (1967)
- 37) G. Erdtmann, W. Soyka, Die Gamma-Linien der Radionuklide, Band 1, Jül - 1003 - AC, September (1973)
- 38) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, Nuklidkarte, 3. Auflage (1968). Herausgeber Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Bonn
- 39) G.A. Boyd, "Autoradiography in Biology and Medicine", Acad. Press, New York, 1955
- 40) R. Keil, Z. Anal. Chem. 253, 15 (1971)
- 41) J.M.A. Lenihan, S.J. Thomson, "Activation Analysis-Principles and Applications", Academic Press, London and New York, 1965
- 42) A.W. Adamson, J.P. Welker, M. Volpe, J. Am. Chem. Soc. 72, 4030 (1950)
- 43) J.E. Johnson, N.F. Hall, J. Am. Chem. Soc. 70, 2344 (1948)
- 44) A.J. Weiss, M. Hillman, Isotop. and Rad. Technology 2, 8 (1964), BNL-6607
- 45) L.G. Stang, BNL-823, p. 57; NSA 18 - 12521 (1964)
- 46) M. Bruno, U. Belluco, Ricerca Sci. 26, 2085 (1956)
- 47) H. Ebihara, K. Yoshihara, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 116 (1959);
C.A. 54, 23921 (1960)

- 48) G. Möhlmann, Dissertation Marburg 1966
- 49) N. Shibata, private Mitteilung, s. H. Ebihara
- 50) BNL-583, NSA 14 - 17642 (1960); BNL-618, NSA 15 - 19077 (1961);
BNL-646, NSA 15 - 20477 (1961)
- 51) H. Ebihara, Radiochim. Acta 4, 167 (1965)
- 52) H. Ebihara, K. Yoshihara, Radiochim. Acta 13, 59 (1970)
- 53) P.Y. Feng, IITRI-578 P 15-12 (1965); NSA 19-19039 (1965)
- 54) J.M. Lehn, J.P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 92,
2916 (1970).

Danksagungen

Es ist mir eine angenehme Aufgabe, allen meinen Dank auszusprechen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Herrn Professor Dr. K. Starke, unter dessen Leitung diese Arbeit durchgeführt wurde, für alle wertvollen Anregungen und die mir stets gewährte Hilfe und großzügige Bereitstellung von Arbeitsmitteln.

Herrn Professor Dr. H.-J. Born darf ich für sein großzügiges Gastrecht am Institut für Radiochemie der Technischen Universität München in Garching ganz besonders danken, wo ich die meisten experimentellen Versuche durchführen konnte.

Außerdem danke ich den Betriebsgruppen des FRM-Reaktors in Garching und des Triga-Reaktors in Mainz für zahlreiche Neutronenaktivierungen.

Ferner gebührt mein Dank den Herren Dr. H. Rohleder und F. Dietl von der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH., Neuherberg bei München, für die Durchführung mehrerer Calcium-Bestimmungen, sowie für wertvolle Anregungen.

Weitere Unterstützung dieser Arbeit verdanke ich der International Atomic Energy Agency für ein Stipendium, die meinen ersten zweijährigen Forschungsaufenthalt in Deutschland ermöglichte.

Lebenslauf

Am 17.9.1937 wurde ich, Lydia Marciales, als Tochter des Oberstleutnants José Marciales und seiner Ehefrau Petra Marciales, geb. Mendoza, in San Cristóbal, Edo. Táchira/Venezuela, geboren.

Im September 1944 trat ich in die Volksschule in Caracas ein und besuchte anschließend vom September 1950 bis 1954 das Gymnasium Luis Razetti. Mein Abitur legte ich ein Jahr später am Gymnasium Fermín Toro in Caracas ab.

Nach dem Abitur begann ich an der Zentral-Universität Caracas Chemie zu studieren und im August 1961 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Im November 1961 begann ich am Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Herrn Professor Dr.Dr.h.c. G. Wittig mit der Anfertigung der Diplom-Arbeit, die ich im Juli 1964 abschloß.

Von Oktober 1964 bis April 1967 war ich als Profesora an der Universidad Central de Venezuela in Caracas beschäftigt.

Von Juni 1967 bis Dezember 1968 war ich als Chemikerin in el Laboratorio de Producción der Firma Shell in Maracaibo, Venezuela, angestellt.

Von 1969 bis 1973 führte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. Starke den experimentellen Teil der hier vorliegenden Arbeit aus.

